明細書

セキュリティステッカー及びその製造方法 技術分野

- [0001] 本発明は、セキュリティステッカー及びその製造方法に関するものである。 背景技術
- [0002] 従来より、世界中どこの国でも正規登録された車両には、その車両に固有のナンバーが付与され、その車の前後にナンバープレートとして取り付けられている。しかし、近年自動車盗難が多発し、該盗難車両のナンバープレートを別の車両のナンバープレートに付け替えられる為、盗難車の摘発が困難になっている。その上ナンバープレートのみが盗難され、犯罪行為に悪用されるケースも増加傾向にある。
- [0003] このような問題を解決するために、車両情報及び偽造防止機能を備えたステッカーを車両の内側の窓に貼り付けることが提案されている。そのような透明な貼り付け対象に裏側から貼り付け、表側から観察するステッカーとしては、例えば、支持体上に文字情報及びバーコード等の車両情報を表示した印刷層と、該印刷層の上面にホログラム等を含み、形成された自己破壊性層とを含む、改ざん不可能な車両認識用ステッカーが提案されている(例えば、特許文献1参照)。この車両認識用ステッカーは、前記自己破壊性層側に粘着剤層を設け、その粘着剤層を介して貼り付け対象に貼り付けられる。このように一旦貼付された前記車両認識用ステッカーは、剥がすと前記自己破壊性層が破壊されるため、再利用不可能になるという特徴を有する。
- [0004] また、そのような透明な貼り付け対象に裏側から貼り付け、表側から観察するステッカーとしては、透明接着剤層、ホログラム層、および光透過抑制層が積層されている、裏貼り用ホログラムステッカーが知られている(例えば、特許文献2参照)。この光透過抑制層は、暗色系であり、ホログラム画像の視覚的コントラストを向上させるために、ホログラム層の背面に可視光の透過を抑制する。従って、貼り付け対象に貼り付けられた透明接着剤層の側から見ると、ホログラム層は光透過抑制層を背景に視認容易となる。なお、前記光透過抑制層としては、染料や顔料で適宜着色したプラスチックフィルム等を用いることができる。

- [0005] 一方、鮮明な画像をフィルムに形成する方法としては、昇華性染色剤に非親和性の白色フィルム層と透明フィルム層との積層体の、前記白色フィルム層面に、昇華性染色剤を含有するインクにより画像が形成された転写紙を密着させて加熱し、その結果昇華した染色剤が前記白色フィルム層を通過して透明フィルム層に拡散して画像を形成する方法がある(例えば、特許文献3参照)。
- [0006] また、剥離可能なインクジェット受容層と、昇華性染色剤に非親和性の表面樹脂層と、染料定着層とをこの順序で積層した積層体の、前記インクジェット受容層に、昇華性染色剤を含有するインクを印字後、前記積層体を加熱して昇華性染色剤を昇華させて前記染料定着層に移行させて層内に画像を形成し、次いで前記インクジェット受容層を剥離して除去する方法がある(例えば、特許文献4参照)。
- [0007] しかし、貼り付け対象上に貼り付けられた前記特許文献1の車両認識用ステッカーでは、貼り付け対象側から見て、自己破壊性層、文字情報等を含む印刷層、および支持体層の順序で設けられている。従って、貼り付けられたままの状態で、支持体層を何らかの手段で削り取ると、印刷層に到達することが可能である。そして、印刷層を削り取り、マジックインキ等の手段を用いて文字情報等を変更した後に、別の印刷層を新たに形成することにより、該ステッカーを剥がさずに裏面側から偽造することが可能になるという問題があった。
- [0008] また、前記特許文献1の車両認識用ステッカーには、この問題を避けるために、印刷層を自己破壊型のフィルム上に形成したとしても、貼り付け対象側から見ると、自己破壊性層として用いたホログラム等の認証パターンが、該印刷層によって遮断され、識別困難となるという問題点があった。そうすると、偽造された文字情報等を含む印刷層を有するステッカーと、前記特許文献1の車両認識ステッカーを、貼り付け対象側から見て区別するのは困難になるので、容易に偽造ステッカーが用いられる恐れが高かった。
- [0009] また、貼り付け対象上に貼り付けられた前記特許文献2の裏貼り用ホログラムステッカーでは、貼り付け対象側から見て、透明接着剤層、ホログラム層、および光透過抑制層の順序で設けられている。従って、前記特許文献2には、文字情報等の画像を形成することは記載されておらず、たとえ画像が形成されたとしても暗色系の光透過

抑制層を背景にすることになるため、画像が見づらくなるという問題があった。

[0010] また、前記特許文献3及び4により画像を形成されたフィルムでは、経時的に画像が不鮮明になるという問題があった。

特許文献1:特開2002-366036号公報

特許文献2:特開2000-206884号公報

特許文献3:特開平9-277731号公報

特許文献4:特開2002-79751号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] そこで、本発明は、偽造が困難であり、剥離すると再利用不可能であり、かつ印刷された画像が長期にわたって安定であるセキュリティステッカーおよびその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明のセキュリティステッカーは、

昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層(A)と、 前記染色剤と親和性があり、前記染色剤により、層の厚み方向に画像を形成された 印刷層(B)と、

自己破壊性フィルム層(C1)と、

粘着剤層(D1)とをこの順に備えるセキュリティステッカーであって、

前記自己破壊性フィルム層(C1)が、前記染色剤の移行を防止する染料移行防止樹脂層(E)と、自己破壊性層(F)とを少なくとも含み、

前記印刷層(B)が、分子量1300以下の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含み、

前記染料移行防止樹脂層(E)が、

ガラス転移温度(Tg)が70℃以上、かつSP値9. 0以上のビニル系樹脂を主成分と する樹脂層であること、または

巻き取り方向および幅方向にそれぞれ10%以上延伸された2軸延伸フィルムであり、かつ150℃で30分加熱したときのフィルムの巻き取り方向の収縮率が、1.0%以

下であることを特徴とする。

- [0013] なお便宜的に、前記セキュリティステッカーのうち、前記染料移行防止樹脂層(E)が、ガラス転移温度(Tg)が70℃以上、かつSP値9.0以上のビニル系樹脂を主成分とする樹脂層であることを特徴とするものを、第1のセキュリティステッカーと、前記染料移行防止樹脂層(E)が、巻き取り方向および幅方向にそれぞれ10%以上延伸された2軸延伸フィルムであり、かつ150℃で30分加熱したときのフィルムの巻き取り方向の収縮率が、1.0%以下であることを特徴とするものを第2のセキュリティステッカーと称する。
- [0014] また、本発明の別のセキュリティステッカーは、

昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層(A)と、 前記染色剤と親和性があり、前記染色剤により、層の厚み方向に画像を形成された 印刷層(B)と、

前記染色剤の移行を防止する染料移行防止樹脂層(E)と、

粘着剤層(D2)または接着剤層(H)と、

自己破壊性フィルム層(C2)と、

粘着剤層(D1)とをこの順に備えるセキュリティステッカーであって、

前記自己破壊性フィルム層(C2)が、支持層(J)と、自己破壊性層(F)とを少なくとも含み、

前記支持層(J)が、前記自己破壊性層(F)の片面に配置され、

前記印刷層(B)が、分子量1300以下の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含み、

前記染料移行防止樹脂層(E)が、

ガラス転移温度(Tg)が70℃以上、かつSP値9. 0以上のビニル系樹脂を主成分とする樹脂層であること、または

巻き取り方向および幅方向にそれぞれ10%以上延伸された2軸延伸フィルムであり、かつ150℃で30分加熱したときのフィルムの巻き取り方向の収縮率が、1.0%以下であることを特徴とする。

[0015] なお便宜的に、前記別のセキュリティステッカーのうち、前記染料移行防止樹脂層(

E)が、ガラス転移温度(Tg)が70℃以上、かつSP値9.0以上のビニル系樹脂を主成分とする樹脂層であることを特徴とするものを、第3のセキュリティステッカーと、前記染料移行防止樹脂層(E)が、巻き取り方向および幅方向にそれぞれ10%以上延伸された2軸延伸フィルムであり、かつ150℃で30分加熱したときのフィルムの巻き取り方向の収縮率が、1.0%以下であることを特徴とするものを第4のセキュリティステッカーと称する。

[0016] 本発明の第1のセキュリティステッカーを製造する方法(以下、第1の製造方法と称する)は、

昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層(A)と、 分子量1300以下の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含み、かつ前 記染色剤と親和性がある画像形成樹脂層(K)と、

自己破壊性フィルム層(C1)と、

粘着剤層(D1)とをこの順に含み、

前記自己破壊性フィルム層(C1)が、前記染色剤の移行を防止する染料移行防止 樹脂層(E)と、自己破壊性層(F)とを少なくとも含み、

前記染料移行防止樹脂層(E)が、ガラス転移温度(Tg)が70℃以上、かつSP値9 . 0以上のビニル系樹脂を主成分とする樹脂層であるセキュリティステッカー原反(1) に、

加熱処理することにより前記染色剤を前記表面樹脂層(A)側から昇華させて前記表面樹脂層(A)を透過させ、前記染色剤を前記画像形成樹脂層(K)に導入し、前記画像形成樹脂層(K)に、その厚み方向に画像を形成して印刷層(B)を得る染色工程を含むことを特徴とする。

[0017] 本発明の第2のセキュリティステッカーを製造する方法(以下、第2の製造方法と称する)であって、

昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層(A)と、 分子量1300以下の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含み、かつ前 記染色剤と親和性がある画像形成樹脂層(K)と、

自己破壊性フィルム層(C1)と、

粘着剤層(D1)とをこの順に含み、

前記自己破壊性フィルム層(C1)が、前記染色剤の移行を防止する染料移行防止 樹脂層(E)と、自己破壊性層(F)とを少なくとも含み、

前記染料移行防止樹脂層(E)が、巻き取り方向および幅方向にそれぞれ10%以上延伸された2軸延伸フィルムであり、かつ150℃で30分加熱したときのフィルムの巻き取り方向の収縮率が、1.0%以下であるセキュリティステッカー原反(2)に、

加熱処理することにより前記染色剤を前記表面樹脂層(A)側から昇華させて前記表面樹脂層(A)を透過させ、前記染色剤を前記画像形成樹脂層(K)に導入し、前記画像形成樹脂層(K)に、その厚み方向に画像を形成して印刷層(B)を得る染色工程を含むことを特徴とする。

[0018] 本発明の第3のセキュリティステッカーを製造する方法(以下、第3の製造方法と称する)であって、

昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層(A)と、分子量1300以下の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含み、かつ前記染色剤と親和性がある画像形成樹脂層(K)と、

ガラス転移温度(Tg)が70℃以上、かつSP値9.0以上のビニル系樹脂を含み、かつ前記染色剤の移行を防止する染料移行防止樹脂層(E)と、

粘着剤層(D2)または接着剤層(H)と、

離型材(M)とをこの順に含むセキュリティステッカー原反(3)に、

加熱処理することにより前記染色剤を前記表面樹脂層(A)側から昇華させて前記表面樹脂層(A)を透過させ、前記染色剤を前記画像形成樹脂層(K)に導入し、前記画像形成樹脂層(K)に、その厚み方向に画像を形成して印刷層(B)を得る染色工程、その後前記離型材(M)を剥離する工程、および

自己破壊性フィルム層(C2)および粘着剤層(D1)をこの順に備えた積層体であって、前記自己破壊性フィルム層(C2)が、支持層(J)と、自己破壊性層(F)とを少なくとも含む前記積層体の前記自己破壊性フィルム層(C2)を、前記粘着剤層(D2)または接着剤層(H)に積層する工程を含むことを特徴とする。

[0019] 本発明の第4のセキュリティステッカーを製造する方法(以下、第4の製造方法と称

する)であって、

昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層(A)と、 分子量1300以下の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含み、かつ前 記染色剤と親和性がある画像形成樹脂層(K)と、

前記染料移行防止樹脂層(E)が、巻き取り方向および幅方向にそれぞれ10%以上延伸された2軸延伸フィルムであり、かつ150℃で30分加熱したときのフィルムの巻き取り方向の収縮率が、1.0%以下である染料移行防止樹脂層(E)と、

粘着剤層(D2)または接着剤層(H)と、

離型材(M)とをこの順に含むセキュリティステッカー原反(4)に、

加熱処理することにより前記染色剤を前記表面樹脂層(A)側から昇華させて前記表面樹脂層(A)を透過させ、前記染色剤を前記画像形成樹脂層(K)に導入し、前記画像形成樹脂層(K)に、その厚み方向に画像を形成して印刷層(B)を得る染色工程、その後前記離型材(M)を剥離する工程、および

自己破壊性フィルム層(C2)、粘着剤層(D1)をこの順に備えた積層体であって、前記自己破壊性フィルム層(C2)が、支持層(J)と、自己破壊性層(F)とを少なくとも含む前記積層体の前記自己破壊性フィルム層(C2)を前記粘着剤層(D2)または接着剤層(H)に積層する工程を含むことを特徴とする。

発明の効果

[0020] 本発明のセキュリティステッカーは、透明性に優れた昇華性染色剤を昇華させて、層の厚み方向に画像を形成された印刷層(B)を含むので、画像に立体感があり、印刷層(B)を削り取って改竄するのは不可能となり、偽造防止効果を飛躍的に向上させることが可能となる。また、本発明のセキュリティステッカーは自己破壊性層(F)を含むので、一旦貼り付けられた後に剥離されると、再利用が不可能になる。さらに、本発明のセキュリティステッカーは、低分子量化合物の含有量が一定量以下である印刷層(B)と、一定のガラス転移温度および一定のSP値を有するビニル系樹脂または一定の収縮率を有する2軸延伸フィルムを含む染料移行防止樹脂層(E)とを含むので、経時的に該昇華性染色剤が粘着剤層(D1)に移行して、画像の輪郭のぼやけ等が発生して画像が不鮮明になるのを防止できる。従って、本発明のセキュリティ

ステッカーの印刷層(B)に形成された画像は、長期にわたって安定である。 図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明のセキュリティステッカーの一例を示した断面図である。
[図2]本発明のセキュリティステッカーの別の一例を示した断面図である。
[図3]本発明のセキュリティステッカーの別の一例を示した断面図である。
[図4]本発明のセキュリティステッカーの別の一例を示した断面図である。
[図5]本発明のセキュリティステッカーの別の一例を示した断面図である。
[図6]本発明のセキュリティステッカーの別の一例を示した断面図である。
[図7]本発明のセキュリティステッカーの別の一例を示した断面図である。
[図8]本発明のセキュリティステッカーの別の一例を示した断面図である。
[図9]本発明のセキュリティステッカーの別の一例を示した断面図である。
[図10]本発明のセキュリティステッカーの別の一例を示した断面図である。
[図11]本発明のセキュリティステッカーの別の一例を示した断面図である。
[図11]本発明のセキュリティステッカーの別の一例を示した断面図である。
[図12]本発明のセキュリティステッカーの別の一例を示した断面図である。
[図13]本発明のセキュリティステッカーの別の一例を示した断面図である。
[図14]画像が形成された、本発明のセキュリティステッカーの別の一例を示した断面図である。

[図15]本発明のセキュリティステッカー原反の一例を示した断面図である。 [図16]本発明のセキュリティステッカー原反の別の一例を示した断面図である。 [図17]本発明のセキュリティステッカー原反の別の一例を示した断面図である。 [図18]本発明のセキュリティステッカー原反の別の一例を示した断面図である。 発明を実施するための最良の形態

[0022] 本発明の第1のセキュリティステッカーにおいて、前記染料移行防止樹脂層(E)と前記粘着剤層(D1)との間に、前記染料移行防止樹脂層(E)よりも伸び率が大なる可撓性樹脂層(G)を含むのが好ましい。前記セキュリティステッカーを3次元曲面のガラス面に貼り付ける際に該曲面に沿わせるため、前記セキュリティステッカーを伸ばしても、クラックの発生を防止することができ、かつ前記自己破壊性層(F)の破壊も防止できるからである。前記クラックの発生を防止できるので、前記染料移行防止樹脂

WO 2005/048216 9 PCT/JP2004/016853

層から染色剤がブリードし始めるのを抑制できる。

- [0023] 本発明の第1から第4のセキュリティステッカーにおいて、前記自己破壊性層(F)は、脆弱なフィルムもしくは担持フィルムに規則的もしくは不規則的な剥離処理を施したフィルム、ホログラムまたは回折格子を含むフィルム等であるのが好ましい。本発明のセキュリティステッカーが一旦貼り付けられた後に剥離されると、所定のパターンを含む自己破壊性層(F)が破壊され、前記セキュリティステッカーの再利用が不可能になるからである。なかでも、前記自己破壊性層(F)は、所定のパターンを有するホログラムまたは回折格子を含むフィルムがより好ましい。該フィルムを作製するには、特殊な装置や技術が必要であり、装置も高価なため偽造防止に効果があり、かつ特殊な画像効果を有しているため装飾性にも優れているからである。
- [0024] 本発明の第1から第4のセキュリティステッカーにおいて、前記表面樹脂層(A)は、 白色樹脂層であるのが好ましい。貼り付け対象方向から白色樹脂層をバックにして本 発明のセキュリティステッカーの画像を見ることになるので視認性が良好となるからで ある。
- [0025] 本発明の第1から第4のセキュリティステッカーにおいて、前記印刷層(B)に形成される画像は、車両の車両番号を含む車両情報を含むのが好ましい。また、前記画像は、所有者名義を含む個別情報を含むのがより好ましい。
- [0026] 前記第1の製造方法は、この製造方法により、前記表面樹脂層(A)側から、昇華性染色剤を昇華させて染色することにより前記画像形成樹脂層(K)内部に画像を形成しているので、文字情報のみならず写真画像等が鮮明な画像として得られる。また、前記セキュリティステッカー原反(1)に前記染料移行防止樹脂層(E)を備えることにより、経時的に該昇華性染色剤が粘着剤層(D1)に移行し、画像の輪郭のぼやけ等が発生して画像が不鮮明になるのを防止できる。また、自己破壊性フィルム層(C1)上に印刷する必要がないので自己破壊性フィルム層(C1)の所定のパターンを破壊することもなく画像を形成することができるという優れた製造方法である。
- [0027] 前記第1の製造方法において、前記染色工程は、転写紙に前記染色剤を含有したインクを用いて印刷して前記転写紙上に画像を形成し、次いで前記転写紙の画像が形成された面を前記セキュリティステッカー原反(1)の前記表面樹脂層(A)と接触さ

WO 2005/048216 10 PCT/JP2004/016853

せ、その後加熱処理することにより印刷層(B)を得る工程であり、加熱処理した後に 前記転写紙を除去する工程を更に含むのが好ましい。

- [0028] 前記第1の製造方法において、印刷表示が可能で、前記表面樹脂層(A)と接していない面側は、前記昇華性染色剤を含有したインクの吸収性があり、かつ加熱処理により前記染色剤を昇華させて前記表面樹脂層(A)を透過させ、前記画像形成樹脂層(K)に画像を形成させることが可能であり、加熱処理後、前記表面樹脂層(A)からフィルム状態で剥離することが可能である少なくとも一層の剥離性インク受容層(L)を、前記セキュリティステッカー原反(1)の前記表面樹脂層(A)上に予め形成する工程を更に含み、前記染色工程は、前記インク受容層(L)に、前記染色剤を含有したインクを用いて印刷し、その後加熱処理することにより印刷層(B)を得る工程であり、加熱処理した後に前記インク受容層(L)を剥離する工程を更に含むのが好ましい。この製造方法により、前記画像形成層に画像を形成する場合、転写紙の印刷面と前記表面樹脂層(A)との位置合わせという作業がなくなるので、前記インク受容層(L)への画像の印刷工程および昇華染色工程を自動化することができ、簡便にセキュリティステッカーを製造することができるからである。
- [0029] 前記第2の製造方法において、前記染色工程は、転写紙に前記染色剤を含有したインクを用いて印刷して前記転写紙上に画像を形成し、次いで前記転写紙の画像が形成された面を前記セキュリティステッカー原反(2)の前記表面樹脂層(A)と接触させ、その後加熱処理することにより印刷層(B)を得る工程であり、加熱処理した後に前記転写紙を除去する工程を更に含むのが好ましい。
- [0030] 前記第2の製造方法において、印刷表示が可能で、前記表面樹脂層(A)と接していない面側は、前記昇華性染色剤を含有したインクの吸収性があり、かつ加熱処理により前記染色剤を昇華させて前記表面樹脂層(A)を透過させ、前記画像形成樹脂層(K)に画像を形成させることが可能であり、加熱処理後、前記表面樹脂層(A)からフィルム状態で剥離することが可能である少なくとも一層の剥離性インク受容層(L)を、前記セキュリティステッカー原反(2)の前記表面樹脂層(A)上に予め形成する工程を更に含み、前記染色工程は、前記インク受容層(L)に、前記染色剤を含有したインクを用いて印刷し、その後加熱処理することにより印刷層(B)を得る工程であり、

WO 2005/048216 11 PCT/JP2004/016853

加熱処理した後に前記インク受容層(L)を剥離する工程を更に含むのが好ましい。 この製造方法により、前記画像形成層に画像を形成する場合、転写紙の印刷面と前 記表面樹脂層(A)との位置合わせという作業がなくなるので、前記インク受容層(L) への画像の印刷工程および昇華染色工程を自動化することができ、簡便にセキュリ ティステッカーを製造することができるからである。

- [0031] 前記第3の製造方法において、前記染色工程は、転写紙に前記染色剤を含有したインクを用いて印刷して前記転写紙上に画像を形成し、次いで前記転写紙の画像が形成された面を前記セキュリティステッカー原反(3)の前記表面樹脂層(A)と接触させ、その後加熱処理することにより印刷層(B)を得る工程であり、加熱処理した後に前記転写紙を除去する工程を更に含むのが好ましい。
- [0032] 前記第3の製造方法において、印刷表示が可能で、前記表面樹脂層(A)と接していない面側は、前記昇華性染色剤を含有したインクの吸収性があり、かつ加熱処理により前記染色剤を昇華させて前記表面樹脂層(A)を透過させ、前記画像形成樹脂層(K)に画像を形成させることが可能であり、加熱処理後、前記表面樹脂層(A)からフィルム状態で剥離することが可能である少なくとも一層の剥離性インク受容層(L)を、前記セキュリティステッカー原反(3)の前記表面樹脂層(A)上に予め形成する工程を更に含み、前記染色工程は、前記インク受容層(L)に、前記染色剤を含有したインクを用いて印刷し、その後加熱処理することにより印刷層(B)を得る工程であり、加熱処理した後に前記インク受容層(L)を剥離する工程を更に含むのが好ましい。この製造方法により、前記画像形成層に画像を形成する場合、転写紙の印刷面と前記表面樹脂層(A)との位置合わせという作業がなくなるので、前記インク受容層(L)への画像の印刷工程および昇華染色工程を自動化することができ、簡便にセキュリティステッカーを製造することができるからである。
- [0033] 前記第4の製造方法において、前記染色工程は、転写紙に前記染色剤を含有したインクを用いて印刷して前記転写紙上に画像を形成し、次いで、前記転写紙の画像が形成された面を前記セキュリティステッカー原反(4)の前記表面樹脂層(A)と接触させ、その後加熱処理することにより印刷層(B)を得る工程であり、加熱処理した後に前記転写紙を除去する工程を更に含むのが好ましい。

[0034] 前記第4の製造方法において、印刷表示が可能で、前記表面樹脂層(A)と接して いない面側は、前記昇華性染色剤を含有したインクの吸収性があり、かつ加熱処理 により前記染色剤を昇華させて前記表面樹脂層(A)を透過させ、前記画像形成樹脂 層(K)に画像を形成させることが可能であり、加熱処理後、前記表面樹脂層(A)から フィルム状態で剥離することが可能である少なくとも一層の剥離性インク受容層(L) を、前記セキュリティステッカー原反(4)の前記表面樹脂層(A)上に予め形成する工 程を更に含み、前記染色工程は、転写紙に前記染色剤を含有したインクを用いて印 刷して前記転写紙上に画像を形成し、次いで前記転写紙の画像が形成された面を 前記セキュリティステッカー原反(4)の前記表面樹脂層(A)と接触させ、その後加熱 処理することにより印刷層(B)を得る工程であり、加熱処理した後に前記転写紙を除 去する工程を更に含むのが好ましい。この製造方法により、前記画像形成層に画像 を形成する場合、転写紙の印刷面と前記表面樹脂層(A)との位置合わせという作業 がなくなるので、前記インク受容層(L)への画像の印刷工程および昇華染色工程を 自動化することができ、簡便にセキュリティステッカーを製造することができるからであ る。

[0035] 本発明のセキュリティステッカー原反(1)は、第1の製造方法用のセキュリティステッカー原反であり、

昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層(A)と、 分子量1300以下の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含み、かつ前 記染色剤と親和性がある画像形成樹脂層(K)と、

自己破壊性フィルム層(C1)と、

粘着剤層(D1)とをこの順に含み、

前記自己破壊性フィルム層(C1)が、前記染色剤の移行を防止する染料移行防止 樹脂層(E)と、自己破壊性層(F)とを少なくとも含み、

前記染料移行防止樹脂層(E)が、ガラス転移温度(Tg)が70℃以上、かつSP値9 . 0以上のビニル系樹脂を主成分とする樹脂層であるセキュリティステッカー原反(1) である。

[0036] 本発明のセキュリティステッカー原反(2)は、第2の製造方法用のセキュリティステッ

カー原反であり、

分子量1300以下の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含み、かつ前 記昇華性染色剤と親和性がある画像形成樹脂層(K)と、

自己破壊性フィルム層(C1)と、

粘着剤層(D1)とをこの順に含み、

前記自己破壊性フィルム層(C1)が、前記染色剤の移行を防止する染料移行防止 樹脂層(E)と、自己破壊性層(F)とを少なくとも含み、

前記染料移行防止樹脂層(E)が、巻き取り方向および幅方向にそれぞれ10%以上延伸された2軸延伸フィルムであり、かつ150℃で30分加熱したときのフィルムの巻き取り方向の収縮率が、1.0%以下であるセキュリティステッカー原反(2)である。

[0037] 本発明のセキュリティステッカー原反(3)は、第3の製造方法用のセキュリティステッカー原反であり、

昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層(A)と、 分子量1300以下の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含み、かつ前 記染色剤と親和性がある画像形成樹脂層(K)と、

ガラス転移温度 (Tg) が70℃以上かつSP値9. 0以上のビニル系樹脂を含み、かつ前記染色剤の移行を防止する染料移行防止樹脂層 (E)と、粘着剤層 (D2)または接着剤層(H)と、離型材 (M)とをこの順に含むセキュリティステッカー原反 (3)である。

[0038] 本発明のセキュリティステッカー原反(4)は、第4の製造方法用のセキュリティステッカー原反であり、

昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層(A)と、 分子量1300以下の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含み、かつ前 記染色剤と親和性がある画像形成樹脂層(K)と、

前記染料移行防止樹脂層(E)が、巻き取り方向および幅方向にそれぞれ10%以上延伸された2軸延伸フィルムであり、かつ150℃で30分加熱したときのフィルムの巻き取り方向の収縮率が、1.0%以下である染料移行防止樹脂層(E)と、粘着剤層(D2)または接着剤層(H)と、離型材(M)とをこの順に含むセキュリティステッカー原

WO 2005/048216 14 PCT/JP2004/016853

反(4)である。

[0039] 本発明のセキュリティステッカー及びその製造方法を実施形態に基づいて以下に 詳細に説明する。

[0040] (実施の形態1)

図1は本発明の第1のセキュリティステッカーの一例を示す断面図である。セキュリティステッカー100は、表面樹脂層(A)1、印刷層(B)2、自己破壊性フィルム層(C1)3、粘着剤層(D1)4の順に、積層されて構成されている。また、前記印刷層(B)2は、昇華性染色剤が定着されている染料染色層50を含み、この染料染色層50により厚み方向に画像が形成されている。

- [0041] 前記印刷層(B)2は、分子量1300以下、好ましくは分子量2000以下、より好ましくは3000以下の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含む層である。前記低分子量化合物は、一旦定着した昇華性染色剤を徐々に拡散させ、その結果、前記印刷層(B)2中の画像の輪郭が不鮮明になる等の問題を発生させるからである。なお、前記印刷層(B)2中の低分子量化合物の含有量は、0重量%以上20重量%以下、好ましくは0重量%以上15重量%以下、より好ましくは0重量%以上10重量%以下である。
- [0042] 前記印刷層(B)2中、可塑剤等の添加物を含むことができるが、その含有量は低いほうが好ましい。前記添加物は、一旦定着した昇華性染色剤を徐々に拡散させ、その結果、前記印刷層(B)2中の画像の輪郭が不鮮明になる等の問題を発生させるからである。
- [0043] 前記印刷層(B)2は、さらに、昇華性染色剤と親和性があり、前記染色剤により、層の厚み方向に画像を形成された層である。
- [0044] 前記印刷層(B)2には、70%以上、好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上の紫外線をカットできる程度の紫外線吸収剤を前記印刷層(B)2に均一に分散し含有させるのが、昇華性染色剤を紫外線等から保護する上で好ましい。このような要求特性を満足する前記印刷層(B)2の材質としては、具体的にはアクリル系樹脂、アルキッド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂等の合成樹脂が使用可能である。これらの中でも、前記染色剤と親和性のある合成樹脂を使用

するのが好ましい。昇華拡散してきた昇華性染色剤を効率良く捕捉して、高濃度に発色させることができるからである。前記印刷層 (B) 2の材質としては、耐熱性のある樹脂がより好ましい。昇華染色時の加熱温度約150℃〜約200℃で著しく軟化したり、タック(べた付きいわゆる粘着性のこと)が発現したりすることのないからである。前記印刷層 (B) 2の材質としては、放射線で硬化する樹脂を使用するのが更に好ましい。放射線の有用な形態は、電子線、紫外線、核放射線、極超短波放射線、および熱を包含し、前記放射線で硬化する物質は当業界では周知である。

- [0045] 前記印刷層 (B) 2の乾燥膜厚は、例えば約3 μ m〜約100 μ m、好ましくは約5 μ m〜約80 μ m、さらに好ましくは約10 μ m〜約60 μ mである。
- [0046] 前記自己破壊性フィルム層(C1)3は、前述のように、染料移行防止樹脂層(E)5および自己破壊性層(F)6を含む。前記染料移行防止樹脂層(E)5および前記自己破壊性層(F)6は、いずれの層が印刷層(B)2および粘着剤層(D1)4と面していてもよい。例えば、前記染料移行防止樹脂層(E)5が印刷層(B)2と面していてもよいし(図2参照)、粘着剤層(D1)4と面していてもよい(図3参照)。
- [0047] 前記染料移行防止樹脂層(E)5は、前述のように、ガラス転移温度(Tg)が70℃以上かつSP値(Solubility Parameter,溶解性パラメーター)9.0以上のビニル系樹脂を主成分とする樹脂層であるのが好ましい。前記昇華性染色剤の移行を防止することが可能となるからである。前記染料移行防止樹脂層(E)5としては、ビニル系樹脂の中でもとりわけアクリル系樹脂を主成分とする樹脂で形成するのが好ましい。
- [0048] 前記Tg値は、好ましくは80℃以上、さらに好ましくは90℃以上である。前記Tg値が70℃以上であれば、真夏の屋外のような高温時でも、前記の昇華性染色剤の移行を充分に防止できるからである。
- [0049] 前記SP値は、好ましくは9.25以上で、さらに好ましくは9.50以上である。ここで言うSP値とは、樹脂の極性を表すパラメーターであり、SP値が高い程樹脂の極性が高いことを表わしている。
- [0050] SP値は、以下に述べる方法で測定することができるが、アクリル系樹脂がアクリル 系共重合体である場合、そのSP値は、用いるアクリル系単量体のホモポリマーのSP 値を予め測定することにより、予測することができる。即ち、共重合体を構成する個々

のアクリル系単量体の重量分率とホモポリマーのSP値を乗じたものの和で、アクリル 系共重合体のSP値を推定することができる。

- [0051] 例えば、アクリル系単量体のホモポリマーのSP値の実測例は、メチルメタクリレートのホモポリマー=10.6、nーブチルメタクリレートのホモポリマー=8.4、エチルメタクリレートのホモポリマー=9.5、βーヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマー=1
 1.5、nーブチルアクリレートのホモポリマー=8.6である。
- [0052] 前記の測定値を用いて、アクリル系共重合体、例えば、メチルメタクリレート/nーブ チルアクリレート/ βーヒドロキシエチルメタクリレート=50/40/10(重量比)からな る共重合体のSP値は、(10.6×0.5)+(8.6×0.4)+(11.5×0.1)=9.89と 推測される。この共重合体のSP値の推測値9.89は、以下の方法で実測した9.92 に近い数値である。
- [0053] アクリル系樹脂のSP値の測定方法は次の通りである。

樹脂固形分の0.5gを100mlマイヤーフラスコに秤量し、テトラヒドロフラン(THF)10mlを加えて樹脂を溶解する。得られた溶液を液温25℃に保持し、マグネチックスターラーで攪拌しながら、50mlビュレットを用いてヘキサンを滴下していき、溶液に濁りが生じた点(濁点)の滴下量(Vh)を求める。

次に、ヘキサンの代わりに脱イオン水を使用したときの、濁点における滴下量(Vd)を 別途求める。

[0054] 得られたVhおよびVdから、UH,CLARKE [J.Polym.Sci.A-1, Vol.5, 1671-1681 (1967)]により示された下記式を用いて、樹脂のSP値 δ を求めることができる。 δ = [(Vmh)(1/2) δ mh+(Vmd)(1/2) δ md]/[(Vmh)(1/2)+(Vmd)(1/2)] ここで、

 $Vmh=(Vh \cdot Vt)/(\phi h \cdot Vt + \phi t \cdot Vh)$

 $Vmd=(Vd \cdot Vt)/(\phi d \cdot Vt + \phi t \cdot Vd)$

 $\delta mh = \phi h \cdot \delta h + \phi t \cdot \delta t$

 $\delta md = \phi d \cdot \delta d + \phi t \cdot \delta t$

φh, φd, φt; 濁点における、ヘキサン, 脱イオン水, THFの体積分率 (φh=Vh/(Vh+10)、φd=Vd/(Vd+10))

 δh , δd , δt ; Δt

Vh, Vd, Vt; ヘキサン, 脱イオン水, THFの分子容(ml/mol)

アクリル系樹脂を製造するときに使用するビニル系単量体としては、

スチレン、α-メチルスチレン、p-(t-ブチル)スチレンまたはビニルトルエンのようなビニル芳香族系単量体;

メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、nープロピル(メタ)アクリレート、iープロピル(メタ)アクリレート、nーブチル(メタ)アクリレート、iーブチル(メタ)アクリレート、tーブチル(メタ)アクリレート、2ーエチルへキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、シクロへキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、インボルニル(メタ)アクリレート、ジブロモプロピル(メタ)アクリレート、トリブロモフェニル(メタ)アクリレートまたはアルコキシアルキル(メタ)アクリレートのような、各種の(メタ)アクリレート類;

マレイン酸、フマル酸またはイタコン酸のような不飽和ジカルボン酸と1価のアルコールとのジェステル類;

酢酸ビニル、安息香酸ビニル、"ベオバ"(ジャパン エポキシ レジン社製、ビニルエステルの商品名)のようなビニルエステル類:

"ビスコート 8F、8FM、17FM、3Fもしくは3FM"(大阪有機化学社製、含フッ素系アクリル単量体の商品名)、パーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジーパーフルオロシクロヘキシルフマレートまたはNーiープロピルパーフルオロオクタンスルホンアミドエチル(メタ)アクリレートのような(パー)フルオロアルキル基含有のビニルエステル類、ビニルエーテル類、(メタ)アクリレート類または不飽和ポリカルボン酸エステル類のような、含フッ素重合性化合物:

(メタ)アクリルアミド、ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-t-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-オクチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドまたはアルコキシ化N-メチロール化(メタ)アクリルアミドのような、アミド結合含有ビニル系単量体類:

ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートまたはジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートのような、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類:

(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸のような、カルボキシ 基含有ビニル系単量体類:

2ーヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2ーヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3ーヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2ーヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3ーヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4ーヒドロキシブチル(メタ)アクリレートのような、水酸基含有(メタ)アクリレート類:

(メタ)アクリロニトリル、グリシジル(メタ)アクリレート、(β-メチル)グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、ビニルエトキシシラン、α-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、トリメチルシロキシエチル(メタ)アクリレートのような、その他の共重合性ビニル系単量体等が挙げられる。

- [0055] 前記染料移行防止樹脂層(E)5に使用するアクリル系樹脂は、前述のようなビニル系単量体類を用いて、常圧下または加圧下で、回分式、半回分式または連続式の溶液重合法などの公知の重合(反応)方法により、製造することができる。その際、アゾビスイソブチロニトリル、ベングイルパーオキサイド、tーブチルパーオキシベングエート、tーブチルパーオキシー2ーエチルヘキサノエート、tーブチルハイドロパーオキサイド、ジーtーブチルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイドなどの公知のラジカル発生重合触媒を、重合条件に応じて単独または数種を混合して使用することができる。
- [0056] 前記溶液重合法で用いる溶剤は、トルエン、キシレン等のような芳香族炭化水素、エステル類、ケトン類、アルコール類等の溶剤から適宜選択して使用することができる。
- [0057] 次にSP値9. O以上のアクリル系樹脂の製造例を説明する。 (参考例1)

攪拌装置、温度計、不活性ガス導入口およびコンデンサーを備えた四ツロフラスコに、酢酸n-ブチルの1000部を仕込み、110℃に昇温する。つぎに、メチルメタクリレートの650部、n-ブチルメタクリレートの245部、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの100部、メタクリル酸の5部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートの15部からなる混合物を、110℃で4時間かけて滴下した。滴下終了後、温度を110℃に保ち

ながら6時間反応を続け、不揮発分約50%のアクリル系共重合体(a−1)を得た。乾燥後、得られたアクリル系共重合体(a−1)のSP値を測定したところ、10.16であった

[0058] (参考例2~6)

ビニル系単量体の比率を表1に示す比率のように変更した以外は参考例1と同様にして、アクリル系共重合体(a-2)〜(a-6)を得た。乾燥後に測定した、これらのSP値も表1に示す。

[0059] [表1]

ビニル系単量体(部)	a – 2	a – 3	a – 4	a – 5	a - 6
スチレン	100	200	-	200	_
メチルメタクリレート	200	500	800	_	400
エチルメタクリレート	200	-	-	450	_
エチルアクリレート	_	_	190	_	100
n - プチルメタクリレート	100	200	-	-	300
t ープチルメタクリレート	_	_	-	200	-
n - プチルアクリレート	195	9 5	_	150	190
2-ヒドロキシエチル	200	_	_	-	_
メタクリレート				l	
メタクリル酸	5	5	10	_	1 0
S P 値	9. 79	9.64	10.49	9. 02	9.54

- [0060] 前記染料移行防止樹脂層(E)5は、このようなアクリル系樹脂を主成分とする樹脂を未硬化で使用するか、あるいは反応性官能基を有するアクリル系樹脂と、この反応性官能基と反応する硬化性物質と共に使用して、架橋された三次元構造のポリマーとして使用すれば、昇華性染色剤の移行を防止でき好適である。
- [0061] 前記染料移行防止樹脂層(E)5は、任意に添加剤を含んでもよい。
- [0062] 前記染料移行防止樹脂層(E)5の乾燥膜厚は、例えば約 1μ m〜約 100μ m、好ましくは約 2μ m〜約 80μ m、さらに好ましくは約 3μ m〜約 60μ mである。
- [0063] 前記自己破壊性層(F)6としては、前述のように、所定のパターンを有するホログラ

ムまたは回折格子を含むフィルム、または脆弱なフィルムや担持フィルムに規則的も しくは不規則的な剥離処理を施した自己破壊性フィルム等であるのが好ましい。

- [0064] 脆弱なフィルムを形成する樹脂としては、例えば、比較的低重合度のポリビニルアルコール、アクリル系樹脂、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ニトロセルロース樹脂、アセチルセルロース樹脂、セルロースアセテートブチレート樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体の熱可塑性樹脂、そして、これらの樹脂複合系の透明な紫外線硬化型ポリマー樹脂、またはこれらの樹脂複合系の透明な電子線硬化型ポリマー樹脂、さらに、低重合度の不飽和ポリエステル、ウレタン、エポキシ系の透明な熱硬化型ポリマー樹脂、そして、これらの樹脂複合系の紫外線硬化型モノマー樹脂、またはこれらの樹脂複合系の電子線硬化型モノマー樹脂、さらに、ポリエステル系もしくはウレタン系の熱硬化性モノマー樹脂、シリコーン樹脂、パラフィンワックス、アマニ油など乾性油系の透明ニスなどが挙げられる。
- [0065] 担持フィルムの例としては、ポリエステル系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、アクリル樹脂系フィルム及びセルロース樹脂系フィルム等がある。
- [0066] 剥離処理剤は、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、アクリル系樹脂、アルキッド系樹脂、塩化ゴム系樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂、セルロース系樹脂、塩素化ポリプロピレン樹脂あるいはこれらにオイルシリコン、脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛を添加したもの等が挙げられる。また、無機物を使用してもよい。
- [0067] 前記染料移行防止樹脂層(E)5および前記自己破壊性層(F)6は、いずれの層が 印刷層(B)2および粘着剤層(D1)4と面していてもよい。
- [0068] 前記自己破壊性層(F)は、前記のように、脆弱なフィルムもしくは担持フィルムに規則的もしくは不規則的な剥離処理を施したフィルム、ホログラムまたは回折格子を含むフィルムであるのが好ましく、透明のホログラムや回折格子がより好ましい。これらフィルムにおいて、可視光線の全光線透過率は50%以上が好ましく、より好ましくは60%以上である。全光線透過率が、50%以上であれば、画像を明確に視認することが可能となり好適である。ホログラムとしては、平面ホログラム、体積ホログラムのいずれでもよく、平面ホログラムの場合、レリーフホログラムが量産性、耐久性およびコストとの面から好ましく、体積ホログラムの場合、リップマンホログラムが画像再現性および

量産性の面から好ましい。その他、フルネルホログラム、フラウンホーファホログラム、 レンズレスフーリエ変換ホログラム、イメージホログラム等のレーザー再生ホログラム、 およびレインボーホログラム等の白色光再生ホログラム、さらに、それらの原理を利用 したカラーホログラム、コンピュータホログラム、ホログラムディスプレイ、マルチプレッ クスホログラム、ホログラフィックステレオグラム等を用いることができる。

- [0069] また、回折格子としては、ホログラフィック回折格子、電子線描画装置等により機械的に形成した回折格子等を用いることができる。
- [0070] 前記表面樹脂層(A)1としては、昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させるものである。このような表面樹脂層(A)1の材質として、オレフィン系の樹脂すなわちポリエチレン、ポリプロピレンなど、ビニルアルコール系の樹脂すなわちポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体樹脂など、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、またはこれらの混合物等が挙げられる。中でも、表面樹脂層(A)1の材質としては、フッ素系樹脂やシリコン変性アクリル樹脂を主成分とする合成樹脂が好ましい。これらは、耐紫外線適性が高く、また、染色剤との非親和性が高いからである。
- [0071] 前記表面樹脂層 (A) 1は、任意に添加剤等を含んでもよい。また、前記表面樹脂層 (A) 1の乾燥膜厚は、例えば約 $1\,\mu$ m〜約 $80\,\mu$ m、好ましくは約 $2\,\mu$ m〜約 $60\,\mu$ m、さらに好ましくは約 $3\,\mu$ m〜約 $40\,\mu$ mである。
- [0072] フッ素系樹脂を主成分とする合成樹脂としては、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレンーへキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーへキサフルオロプロピレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体、クロロトリフルオロエチレンーエチレン共重合体等のフルオロオレフィン系共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニルフルオライド等のフッ素系樹脂が挙げられる。
- [0073] フッ素系樹脂を主成分とする合成樹脂を用いて表面樹脂層(A)を製造するには、 例えば、溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重合体からなるフッ素系樹脂を、溶液 流延法(キャスト法)等の加工方法にてフィルム状に形成する方法が好ましい。また、

反応性官能基を有する溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重合体と、この反応性 官能基と反応する硬化剤および/または硬化触媒との反応により、フィルム状に形 成する方法がより好ましい。

- [0074] シリコン変性アクリル樹脂を主成分とする合成樹脂の具体的な代表例を示すと、下 記のものを挙げることができる。
 - (1) 加水分解性シリル基を持つビニル系単量体を共重合したビニル系共重合体に、加水分解触媒を加え、硬化フィルムとしたもの。
 - (2) アミノ基および/またはカルボキシル基を持つビニル系単量体を共重合したビニル系共重合体に、一分子中にエポキシ基と加水分解性シリル基を併せ持った化合物を加え、硬化フィルムとしたもの。
 - (3) シリコン樹脂をグラフト重合した、水酸基を有するビニル系共重合体に、ポリイソシアネート化合物を加え、硬化フィルムとしたもの。
 - (4) シリコン樹脂をグラフト重合した、加水分解性シリル基を有するビニル系共重合体に、加水分解触媒を加え、硬化フィルムとしたもの。
- [0075] 前記表面樹脂層(A)は、白色樹脂層であるのが好ましい。白色顔料を使用して白色樹脂層を形成すれば印刷画像の透過濃度が向上して好適である。前記表面樹脂層(A)を白色樹脂層とするために使用される白色顔料は、通常合成樹脂を白色に着色する為に用いられるものであれば良く、具体的には酸化チタン、亜鉛華、鉛白、硫酸バリウム、硫化亜鉛、酸化アンチモン、MTiO₃(MはMg, Ca, SrおよびBaからなる群より選ばれる1種以上の元素である。)で表される特定のチタン酸塩等が挙げられる。
- [0076] 前記表面樹脂層(A)は、また、本発明のセキュリティステッカーの最外層に位置するため、印刷層(B)より外側に位置し、前記印刷層(B)中の画像を形成する染色剤を、紫外線、ガラスクリーナー、水等から保護でき、耐久性を向上させることも可能である。
- [0077] 前記表面樹脂層(A)、前記印刷層(B)および前記染料移行防止樹脂層(E)に含まれる添加剤としては、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤等が挙げられる。これらは、単独または組み合わせて用いてもよい。これら添加剤を含有させることにより、

前記表面樹脂層(A)、前記印刷層(B)および前記染料移行防止樹脂層(E)の耐久性を、よりいっそう向上させることができるからである。

- [0078] 前記紫外線吸収剤としては公知のものを使用でき、例えば、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、サリチレート系およびシュウ酸アニリド系等を用いることができる。前記光安定化剤としては、公知のものを使用でき、例えば、ヒンダードアミン系化合物等を用いることができる。前記酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系化合物、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤等を用いることができる。
- [0079] なお、前記表面樹脂層(A)、前記印刷層(B)および前記染料移行防止樹脂層(E) に含まれる前記添加剤は、分子量が大きいものを用いるのが好ましい。分子量が小さい紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤等の添加剤を使用すると、前記表面樹脂層(A)からの相分離によるフェーズの出現、ブリードアウト、前記表面樹脂層(A) 側から行う加熱処理の際に前記添加剤が揮発する現象といった問題を抑制できるからである。
- [0080] なお、本発明で使用される昇華性染色剤としては、大気圧下、70~260℃の温度で昇華または蒸発する染料が好ましい。そのような昇華性染色剤としては、例えば、アゾ化合物、アントラキノン類、キノフタロン類、スチリル類、ジフェニルメタン類、トリフェニルメタン類、オキサジン類、トリアジン類、キサンテン類、メチン化合物、アグメチン化合物、アクリジン類、ジアジン類等の染料および塩基性染料が挙げられる。中でも、前記染色剤としては、1,4ージメチルアミノアントラキノン、臭素化または塩素化1,5ージヒドロキシー4,8ージアミノーアントラキノン、1,4ージアミノー2,3ージクロローアントラキノン、1ーアミノー4ーヒドロキシー2ー(βーメトキシエトキシ)アントラキノン、1ーアミノー4ーヒドロキシー2ーフェノキシアントラキノン、1,4ージアミノアントラキノン、1,4ージアミノアントラキノン、1ーアミノー4ーヒドロキシー2ーフェノキシアントラキノン、1ーアミノー4ーアニリノアントラキノン、1ーアミノー2ーシアノー4ーアニリノ(またはシクロヘキシルアミノ)アントラキノン、1ーアミノー2ーシアノー4ーアニリノ(またはシクロヘキシルアミノ)アントラキノン、1ーヒドロキシー2ー(pーアセトアミノフェニルアゾ)ー4ーメチルベンゼン、3ーメチルー4ー(ニトロフェニルアゾ)ピラゾロン、3ーヒドロキシキノフタロン等が好ま

しい。

- [0081] 前記塩基性染料としては、例えば、マラカイトグリーン、メチルバイオレット等を用いることができる。中でも、前記塩基性染料としては、酢酸ナトリウム、ナトリウムエチラート、ナトリウムメチラート等で変性した染料等が好ましい。
- [0082] 前記粘着剤層(D1)は、通常の粘着剤を用いて、製造することができる。厚みも特に限定されない。
- [0083] 粘着剤としては、アクリル酸エステル共重合体からなるアクリル系、シリコーンゴムと シリコーンレジンからなるシリコーン系、天然ゴムや合成ゴムからなるゴム系粘着剤が 適用できる。ゴム系粘着剤としては天然ゴム、合成ゴム、再生ゴムを主体としており、 それに粘着付与剤、老化防止剤、の3成分からなり、必要に応じて軟化剤、架橋剤、 充填剤など種々の材料が選択することができる。アクリル系粘着剤としては溶剤型と エマルジョン型、水溶性型の水性型およびホットメルト型、液状硬化型の無溶剤型が 使用でき、とりわけ溶剤型は耐候性、耐熱老化性に優れ、長期信頼性の高い永久接 着あるいは再剥離性能を維持できて好ましい。さらに耐熱性、耐溶剤性、耐可塑剤 移行性を向上させるために官能基を有するモノマーをベースポリマー中に組み込ん で該官能基と反応する架橋剤と使用すればさらに好適である。官能基を有するアクリ ルモノマーとしてはヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロ キシプロピルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、グ リシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、Nーメチロールアクリルアマイド、Nーメ チロールメタクリルアマイド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、tーブチルアミノエチ ルメタクリレート等が挙げられ、架橋剤としてはメラミン樹脂、尿素樹脂、ポリイソシアネ ート、エポキシ樹脂、金属キレート、一COOH含有ポリマー、酸無水物、ポリアミン等 が挙げられるが、加熱して昇華性の染色剤を画像形成樹脂層(K)に浸透させる時に 耐熱変色適性が要求される。また前記加熱時にホルムアルデヒド等の有害物質や刺 激性成分の発生を抑制するには、エポキシ樹脂、金属キレート、脂肪族ポリイソシア ネート等の硬化剤の適用がさらに好ましい。さらに低温での接着剤やポリオレフィン への接着性を補う目的で粘着付与剤を必要に応じて使用すればよい。またシリコー ン系粘着剤は耐熱性、耐寒性を特に要求される場合に適用するのが望ましい。

- [0084] 前述のように、前記染料移行防止樹脂層(E)5と前記粘着剤層(D1)4との間に、前記染料移行防止樹脂層(E)5よりも伸び率が大なる可撓性樹脂層(G)7を含むのが好ましい(図4参照)。
- [0085] 前記可撓性樹脂層(G)7の材質としては、具体的には、ウレタン系樹脂、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、アルキッド系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、フッ素系樹脂、オレフィン系樹脂、シリコン系樹脂等の合成樹脂が使用可能である。また、前記可撓性樹脂層(G)7の乾燥膜厚は、例えば1μm~100μm以下、好ましくは3μm~80μm以下、さらに好ましくは5μm~60μm以下に設定されるのが好適である。前記膜厚が1μm以上であれば、前記セキュリティステッカーが延伸する時の伸びに追随させて、前記染料移行防止樹脂層(E)5が破断するのを防止するのに充分である。また、前記膜厚が100μm以下であれば、前記セキュリティステッカーの全体の厚みが厚くなり過ぎず、貼り付け対象へ貼り付ける際の曲面への追随性が低下せず、好ましい。さらには前記所定のパターンを含む自己破壊性層(F)6が破壊されるのを阻止することが可能となる。
- [0086] (実施の形態2) 次に、本発明のセキュリティステッカーの別の一例を説明する。
- [0087] 図5は本発明の第2のセキュリティステッカーの一例を示す断面図である。セキュリティステッカー200は、表面樹脂層(A)1、印刷層(B)2、自己破壊性フィルム層(C1)13および粘着剤層(D1)4の順に、積層されて構成されている。
- [0088] 前記表面樹脂層(A)1、印刷層(B)2および粘着剤層(D1)4については、実施の 形態1における表面樹脂層(A)1、印刷層(B)2および粘着剤層(D1)4と同様である
- [0089] 前記自己破壊性フィルム層(C1)13は、前述のように、染料移行防止樹脂層(E)15および自己破壊性層(F)6を含む。前記染料移行防止樹脂層(E)15および前記自己破壊性層(F)6は、いずれの層が印刷層(B)2および粘着剤層(D1)4と面していてもよい。例えば、前記染料移行防止樹脂層(E)15が印刷層(B)2と面していてもよいし(図6参照)、粘着剤層(D1)4と面していてもよい(図7参照)。前記自己破壊性層(F)6については、実施の形態1における自己破壊性層(F)6と同様である。

- WO 2005/048216 26 PCT/JP2004/016853
- [0090] 前記染料移行防止樹脂層(E)15は、巻き取り方向および幅方向にそれぞれ10%以上延伸された2軸延伸フィルムであり、かつ150℃で30分加熱したときのフィルムの巻き取り方向の収縮率が、1.0%以下である。前記2軸延伸フィルムの延伸率は、好ましくは50%以上、より好ましくは100%以上、さらに好ましくは200%以上である。前記延伸倍率は、10%以上であれば、昇華性染色剤の移行を充分防止できるからである。また、前記2軸延伸フィルムは、加熱により定長またはリラックスさせて、ガラス転移温度以上の温度でアニール加工を実施するのが好ましい。加熱時に2軸延伸フィルムが収縮することによるシワや筋の発生を抑制できるからである。前記収縮率は、好ましくは0.8%以下、より好ましくは0.6%以下である。収縮率が1.0%以下であれば、加熱時に2軸延伸フィルムが収縮することによるシワや筋の発生を抑制できるからである。前記2軸延伸フィルムが収縮することによるシワや筋の発生を抑制できるからである。前記2軸延伸フィルムが収縮することによるシワや筋の発生を抑制できるからである。前記2軸延伸フィルムとしては、特にポリエステルフィルムが好ましい
- [0091] 前記染料移行防止樹脂層(E)15は、任意に添加剤を含んでもよい。
- [0092] (実施の形態3) 次に、本発明のセキュリティステッカーの別の一例を説明する。
- [0093] 図8は本発明の第3のセキュリティステッカーの一例を示す断面図である。セキュリティステッカー300は、表面樹脂層(A)1、印刷層(B)2、染料移行防止樹脂層(E)5、粘着剤層(D2)または接着剤層(H)14、自己破壊性フィルム層(C2)23および粘着剤層(D1)4の順に、積層されて構成されている。
- [0094] 前記表面樹脂層(A)1、印刷層(B)2、染料移行防止樹脂層(E)5および粘着剤層(D1)4については、実施の形態1における表面樹脂層(A)1、印刷層(B)2、染料移行防止樹脂層(E)5および粘着剤層(D1)4と同様である。
- [0095] 前記自己破壊性フィルム層(C2)23は、前述のように、自己破壊性層(F)6および支持層(J)16を含む。前記支持層(J)16および前記自己破壊性層(F)6は、いずれの層が粘着剤層(D1)4と面していてもよい。例えば、前記支持層(J)16が粘着剤層(D1)4と面していてもよいし(図9参照)、前記自己破壊性層(F)6が粘着剤層(D1)4と面していてもよい(図10参照)。前記自己破壊性層(F)6については、実施の形態1における自己破壊性層(F)6と同様である。

- [0096] 前記支持層(J)16は、自己破壊性層(F)6を担持できるものであれば特に限定されないが、例えば、前記染色移行防止樹脂層(E)15において前述した2軸延伸フィルムを用いても良いし、或いはビニル系樹脂、アクリル系樹脂、アルキッド系樹脂、ポリウレタン系樹脂等を用いて同様に製造することができる。
- [0097] 前記粘着剤層(D2)は、前記粘着剤層(D1)と同様の材料を用いて、同様に製造することができる。
- [0098] 前記接着剤層(H)は、通常の接着剤を用いて、製造することができる。厚みも特に限定されない。
- [0099] (実施の形態4) 次に、本発明のセキュリティステッカーの別の一例を説明する。
- [0100] 図11は本発明の第4のセキュリティステッカーの一例を示す断面図である。セキュリティステッカー400は、表面樹脂層(A)1、印刷層(B)2、染料移行防止樹脂層(E)1 5、粘着剤層(D2)または接着剤層(H)14、自己破壊性フィルム層(C2)23および粘着剤層(D1)4の順に、積層されて構成されている。
- [0101] 表面樹脂層(A)1、印刷層(B)2、粘着剤層(D2)または接着剤層(H)14、自己破壊性フィルム層(C2)23および粘着剤層(D1)4については、実施の形態3における表面樹脂層(A)1、印刷層(B)2、粘着剤層(D2)または接着剤層(H)14、自己破壊性フィルム層(C2)23および粘着剤層(D1)4と同様である。前記染料移行防止樹脂層(E)15は、実施の形態2の前記染料移行防止樹脂層(E)15と同様である。
- [0102] 前記自己破壊性フィルム層(C2)23は、前述のように、自己破壊性層(F)6および支持層(J)16を含む。前記支持層(J)16および前記自己破壊性層(F)6は、いずれの層が粘着剤層(D1)4と面していてもよい。例えば、前記支持層(J)16が粘着剤層(D1)4と面していてもよいし(図13参照)、前記自己破壊性層(F)6が粘着剤層(D1)4と面していてもよい(図12参照)。前記自己破壊性層(F)6については、実施の形態1における自己破壊性層(F)6と同様である。
- [0103] 前記第1〜第4のセキュリティステッカーに含まれる前記画像としては、ナンバープレート、発効日、国旗(県章、州章等の公章)、車両の写真画像、前記車両情報の一部または全部と対応付けられたバーコード等の車両情報、所有者名義等の個別情

報、該セキュリティステッカー全面に薄く印刷したシンボルマーク等が挙げられる(図 14参照)。これらの画像を組み合わせて印刷することにより、本発明のセキュリティステッカーの偽造防止性能を更に向上させることが可能である。

- [0104] また、より高いセキュリティ性能が要求される場合は、より大きな情報量を入力できる ICユニットを使用することができる。この場合には、前記表面樹脂層(A)1の表面にI Cユニットを粘着剤層または接着剤層を介して積層すればよい。さらに、ICユニットの上に脆弱性のフィルムを粘着剤または接着剤層を介して貼付ければ、ICユニットの貼り替え等が不可能となり、偽造防止性が向上してさらに好適である。また、前記表面樹脂層(A)1上にICユニットを貼付するスペースを設けておき、該スペースの下に対応する部分の前記印刷層(B)2には画像を形成しないようにしておくのが好ましい。ICユニットを貼付したスペース下層の前記印刷層(B)2に画像が形成されていると、昇華性染色剤が経時的に前記表面樹脂層(A)1を通過してICユニットの粘着剤層に移行することにより画像の輪郭のぼやけ等が発生して、画像が不鮮明になることがあるからである。
- [0105] ICユニットとしては、例えば非接触型で近接型のICユニットが挙げられ、CPU:中央演算子、RAM:一般データ用高速メモリ、ROM:プログラム格納のための呼び出し専門のメモリ、EEPROM:データ格納のために使用する読み出し専用のメモリ、インターフェイス:ICカードと外部との通信制御を実施、コプロ:RSAのデータを高速に実行するための専用プロセッサ、これらを接続するアンテナコイルを備えている。
- [0106] (実施の形態5) 次に、本発明のセキュリティステッカーの製造方法の一例を説明する。
- [0107] 図15および16は、本発明のセキュリティステッカーの第1の製造方法の一例を説明するための、セキュリティステッカー原反および更に剥離性インク受容層(L)を含むセキュリティステッカー原反を示す断面図である。図15中、セキュリティステッカー原反(1)10は、表面樹脂層(A)1、画像形成樹脂層(K)8、自己破壊性フィルム層(C1)3および粘着剤層(D1)4の順に、積層されて構成されている。図16中、剥離性インク受容層(L)9は、前記セキュリティステッカー原反(1)10の、表面樹脂層(A)1の上に、積層されている。

[0108] セキュリティステッカーの第1の製造方法は、前述のように、

昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層(A)1と、 分子量1300以下の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含み、かつ前 記染色剤と親和性がある画像形成樹脂層(K)8と、

自己破壊性フィルム層(C1)3と、

粘着剤層(D1)4とをこの順に含み、

前記自己破壊性フィルム層(C1)3が、前記染色剤の移行を防止する染料移行防止樹脂層(E)と、自己破壊性層(F)とを少なくとも含み、

前記染料移行防止樹脂層(E)が、ガラス転移温度(Tg)が70℃以上、かつSP値9 . 0以上のビニル系樹脂を主成分とする樹脂層であるセキュリティステッカー原反(1) に、

加熱処理することにより前記染色剤を前記表面樹脂層(A)側から昇華させて前記表面樹脂層(A)を透過させ、前記染色剤を前記画像形成樹脂層(K)に導入し、前記画像形成樹脂層(K)に、その厚み方向に画像を形成して印刷層(B)を得る染色工程を含むことを特徴とする。

- [0109] 前記画像形成樹脂層(K)8は、昇華性染色剤により、層の厚み方向に画像が形成されていないこと以外は、印刷層(B)2と同様の構成である。
- [0110] 前記染色工程は、転写紙に前記染色剤を含有したインクを用いて印刷して前記転写紙上に画像を形成し、次いで前記転写紙の画像が形成された面を前記セキュリティステッカー原反(1)の前記表面樹脂層(A)と接触させ、その後加熱処理することにより印刷層(B)を得る工程であり、加熱処理した後に前記転写紙を除去する工程を更に含むのが好ましい。
- [0111] 前記転写紙に前記昇華性染色剤を含有したインクを用いて印刷する方法としては、例えば、電子写真法、静電記録法、インクジェット法、感熱転写法等が挙げられる。
- [0112] 前記転写紙としては、一般に市販されている昇華転写用紙、インクジェット用印刷 用紙等を用いることができる。
- [0113] 前記加熱処理方法としては、例えば、真空加熱圧着機やオーブン乾燥機、遠赤外線加熱装置等を用いて約100~約200℃、数10秒から数分間加熱する方法を用い

ることができる。前記加熱により、前記染色剤が転写紙上から昇華して前記表面樹脂層(A)1を透過し、画像形成樹脂層(K)8へ移行して、画像形成樹脂層(K)8の内部に拡散染色され、画像を形成する。従って、前記画像形成樹脂層(K)8の厚み方向に画像を形成することができる。

- [0114] 第1の製造方法においては、前述のように、印刷表示が可能で、前記表面樹脂層(A)1と接していない面側は、前記昇華性染色剤を含有したインクの吸収性があり、かつ加熱処理により前記染色剤を昇華させて前記表面樹脂層(A)1を透過させ、前記画像形成樹脂層(K)8に画像を形成させることが可能であり、加熱処理後、前記表面樹脂層(A)1からフィルム状態で剥離することが可能である少なくとも一層の剥離性インク受容層(L)9を、前記セキュリティステッカー原反(1)10の前記表面樹脂層(A)1上に予め形成する工程を更に含み、前記染色工程は、前記インク受容層(L)に、前記染色剤を含有したインクを用いて印刷し、その後加熱処理することにより印刷層(B)を得る工程であり、加熱処理した後に前記インク受容層(L)を剥離する工程を更に含むのが好ましい。
- [0115] 前記剥離性インク受容層(L)9は、例えば、親水性樹脂から製造されてもよい。前記親水性樹脂としては、ポリウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂、未変性および変性ポリビニルアルコール、ポリエステル樹脂、アクリルウレタン樹脂、酢ビ系樹脂、無水マレイン酸共重合体、アルキルエステルのNa塩、ゼラチン、アルブミン、カゼイン、デンプン、SBRラッテクス、NBRラテックス、セルロース系樹脂、アミド系樹脂、メラミン系樹脂、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、これらをカチオン変性したもの、また、親水基を付加したもの等を1種または2種以上使用することができる。
- [0116] 前記剥離性インク受容層(L)9には、シリカ、クレー、タルク、珪藻土、ゼオライト、炭酸カルシウム、アルミナ、酸化亜鉛、チタン等のフィラーを添加してもよい。
- [0117] 前記セキュリティステッカー原反(1)10の前記表面樹脂層(A)1上に形成された前記インク受容層(L)9に、前記昇華性染色剤を含有したインクを用いて印刷する方法としては、熱転写、静電印刷、グラビア印刷、インクジェット法等が挙げられる。中でも、前記印刷方法としては、インクジェット法が好ましい。簡便にフルカラー印刷が可能だからである。インクジェット法でも、特にオンデマンド型がインクの使用効率の点から

経済的であり好ましい。

- [0118] 前記加熱処理方法としては、例えば、真空加熱圧着機やオーブン乾燥機、遠赤外線加熱装置等を用いて約100〜約200℃、数10秒から数分間加熱する方法を用いることができる。加熱温度としては、150〜200℃がより好ましい。自己破壊性層(F)6等に大きな熱ダメージを与えずに昇華性染色剤の昇華をより短時間で効率よく行い作業性を良くするからである。また、加熱前に、印刷された前記インク受容層(L)9の表面は、指触乾燥レベルまで乾燥させておくのが好ましい。加熱処理した時に、昇華性染色剤が均一に拡散できるからである。
- [0119] 前記加熱処理により、前記昇華性染色剤が前記インク受容層(L)9内で昇華し、表面樹脂層(A)1を透過し、画像形成樹脂層(K)8へ移行して、画像形成樹脂層(K)8の内部に拡散染色され、画像を形成する。従って、前記画像形成樹脂層(K)8の厚み方向に画像を形成し、印刷層(B)を得て、本発明のセキュリティステッカーを得ることができる。
- [0120] (実施の形態6) 次に、本発明のセキュリティステッカーの第2の製造方法の一例を説明する。
- [0121] この第2の製造方法は、前述のように、

昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層(A)と、 分子量1300以下の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含み、かつ前 記染色剤と親和性がある画像形成樹脂層(K)と、

自己破壊性フィルム層(C1)と、

粘着剤層(D1)とをこの順に含み、

前記自己破壊性フィルム層(C1)が、前記染色剤の移行を防止する染料移行防止 樹脂層(E)と、自己破壊性層(F)とを少なくとも含み、

前記染料移行防止樹脂層(E)が、巻き取り方向および幅方向にそれぞれ10%以上延伸された2軸延伸フィルムであり、かつ150℃で30分加熱したときのフィルムの巻き取り方向の収縮率が、1.0%以下であるセキュリティステッカー原反(2)に、

加熱処理することにより前記染色剤を前記表面樹脂層(A)側から昇華させて前記表面樹脂層(A)を透過させ、前記染色剤を前記画像形成樹脂層(K)に導入し、前

記画像形成樹脂層(K)に、その厚み方向に画像を形成して印刷層(B)を得る染色工程を含むことを特徴とする。

- [0122] なお、前記第2の製造方法は、前記染料移行防止樹脂層(E)が、ガラス転移温度(Tg)が70℃以上、かつSP値9.0以上のビニル系樹脂を主成分とする樹脂層である代わりに、巻き取り方向および幅方向にそれぞれ10%以上延伸された2軸延伸フィルムであり、かつ150℃で30分加熱したときのフィルムの巻き取り方向の収縮率が、1.0%以下である以外は、前記第1の製造方法と同一である。
- [0123] (実施の形態7) 次に、本発明のセキュリティステッカーの第3の製造方法の一例を説明する。
- [0124] 図17および18は、本発明の第3のセキュリティステッカーの製造方法の一例を説明するための、セキュリティステッカー原反および更に剥離性インク受容層(L)を含むセキュリティステッカー原反を示す断面図である。図17中、セキュリティステッカー原反(3)20は、表面樹脂層(A)1、画像形成樹脂層(K)8、染料移行防止樹脂層(E)5、粘着剤層(D2)または接着剤層(H)14、および離型材(M)18の順に、積層されて構成されている。図18中、剥離性インク受容層(L)9は、前記セキュリティステッカー原反(3)20の、表面樹脂層(A)1の上に、積層されている。
- [0125] セキュリティステッカーの第3の製造方法は、前述のように、

昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層(A)1と、 分子量1300以下の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含み、かつ前 記染色剤と親和性がある画像形成樹脂層(K)8と、

ガラス転移温度(Tg)が70℃以上かつSP値9. 0以上のビニル系樹脂を含み、かつ前記染色剤の移行を防止する染料移行防止樹脂層(E)5と、

粘着剤層(D2)または接着剤層(H)と、

離型材(M)とをこの順に含むセキュリティステッカー原反(3)に、

加熱処理することにより前記染色剤を前記表面樹脂層(A)側から昇華させて前記表面樹脂層(A)を透過させ、前記染色剤を前記画像形成樹脂層(K)に導入し、前記画像形成樹脂層(K)に、その厚み方向に画像を形成して印刷層(B)を得る染色工程、その後前記離型材(M)を剥離する工程、および

自己破壊性フィルム層(C2)および粘着剤層(D1)をこの順に備えた積層体であって、前記自己破壊性フィルム層(C2)が、支持層(J)と、自己破壊性層(F)とを少なくとも含む前記積層体の前記自己破壊性フィルム層(C2)を、前記粘着剤層(D2)または接着剤層(H)に積層する工程を含むことを特徴とする。

- [0126] 前記画像形成樹脂層(K)8の材質、前記転写紙に前記昇華性染色剤を含有したインクを用いて印刷する方法、前記転写紙、前記加熱処理方法、前記剥離性インク受容層(L)9、前記セキュリティステッカー原反(3)20の前記表面樹脂層(A)1上に形成された前記インク受容層(L)9(図18参照)に、前記染色剤を含有したインクを用いて印刷する方法等は、前記実施の形態5におけるものと同様である。前記染料移行防止樹脂層(E)5上の前記粘着剤層(D2)または接着剤層(H)に、自己破壊性フィルム層(C2)および粘着剤層(D1)4とをこの順に備えた積層体の前記自己破壊性フィルム層(C2)を積層する。
- [0127] (実施の形態8)

次に、本発明のセキュリティステッカーの第4の製造方法の一例を説明する。

[0128] この第4の製造方法は、前述のように、

昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層(A)と、 分子量1300以下の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含み、かつ前 記染色剤と親和性がある画像形成樹脂層(K)と、

前記染料移行防止樹脂層(E)が、巻き取り方向および幅方向にそれぞれ10%以上延伸された2軸延伸フィルムであり、かつ150℃で30分加熱したときのフィルムの巻き取り方向の収縮率が、1.0%以下である染料移行防止樹脂層(E)と、

粘着剤層(D2)または接着剤層(H)と、

離型材(M)とをこの順に含むセキュリティステッカー原反(4)に、

加熱処理することにより前記染色剤を前記表面樹脂層(A)側から昇華させて前記表面樹脂層(A)を透過させ、前記染色剤を前記画像形成樹脂層(K)に導入し、前記画像形成樹脂層(K)に、その厚み方向に画像を形成して印刷層(B)を得る染色工程、その後前記離型材(M)を剥離する工程、および

自己破壊性フィルム層(C2)、粘着剤層(D1)をこの順に備えた積層体であって、

前記自己破壊性フィルム層(C2)が、支持層(J)と、自己破壊性層(F)とを少なくとも含む前記積層体の前記自己破壊性フィルム層(C2)を前記粘着剤層(D2)または接着剤層(H)に積層する工程を含むことを特徴とする。

- [0129] なお、前記第4の製造方法は、前記染料移行防止樹脂層(E)が、ガラス転移温度(Tg)が70℃以上、かつSP値9.0以上のビニル系樹脂を主成分とする樹脂層である代わりに、巻き取り方向および幅方向にそれぞれ10%以上延伸された2軸延伸フィルムであり、かつ150℃で30分加熱したときのフィルムの巻き取り方向の収縮率が、1.0%以下である以外は、前記第3の製造方法と同一である。
- [0130] 本発明のセキュリティステッカーは、粘着剤層(D1)の上に、離型紙、離型フィルム 等の離型材と貼り合せてもよい。前記離型材(M)は、特に限定されず、公知のものを 用いることができる。
- [0131] (実施の形態9) 次に、本発明のセキュリティステッカー原反の一例を説明する。
- [0132] 図15は本発明のセキュリティステッカー原反の一例を示す断面図である。セキュリティステッカー原反(1)10は、表面樹脂層(A)1、画像形成樹脂層(K)8、自己破壊性フィルム層(C1)3および粘着剤層(D1)4の順に、積層されて構成されている。
- [0133] 前記セキュリティステッカー原反は、前述のように、第1の製造方法用のセキュリティステッカー原反であり、

昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層(A)1と、 分子量1300以下の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含み、かつ前 記染色剤と親和性がある画像形成樹脂層(K)8と、

自己破壊性フィルム層(C1)3と、

粘着剤層(D1)4とをこの順に含み、

前記自己破壊性フィルム層(C1)3が、前記染色剤の移行を防止する染料移行防止樹脂層(E)と、自己破壊性層(F)とを少なくとも含み、

前記染料移行防止樹脂層(E)が、ガラス転移温度(Tg)が70℃以上、かつSP値9 . 0以上のビニル系樹脂を主成分とする樹脂層であるセキュリティステッカー原反(1) である。 [0134] 前記セキュリティステッカー原反(1)は、各層を、従来公知の方法と、前述の材料を用いて製造し、積層して製造することができる。例えば、支持フィルムであるポリエステルフィルム上に、表面樹脂層(A)1の材料を含む塗料溶液を塗布し、常温もしくは加熱により乾燥して前記表面樹脂層(A)1を形成する。前記表面樹脂層(A)1上に、前記画像形成樹脂層(K)8の材料を含む塗料溶液を塗布し、常温もしくは加熱により乾燥して前記画像形成樹脂層(K)8を形成する。前記画像形成樹脂層(K)8上に、染料移行防止樹脂層(E)5として、ガラス転移温度(Tg)が70℃以上、かつSP値9.0以上のビニル系樹脂を主成分とする樹脂溶液を塗布し、常温もしくは加熱により乾燥して前記染料移行防止樹脂層(E)5を形成し、つぎに、染料移行防止樹脂層(E)5上に、自己破壊性層(F)6を形成する。つぎに、前記自己破壊性層(F)6上に粘着剤層(D1)4の材料を含む混合溶液を塗布し、常温もしくは加熱により乾燥して前記粘着剤層(D1)4を形成し、前記セキュリティステッカー原反(1)を得ることができる

[0135] (実施の形態10)

本発明の別のセキュリティステッカー原反は、前述のように、第2の製造方法用のセキュリティステッカー原反であり、

昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層(A)と、 分子量1300以下の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含み、かつ前 記染色剤と親和性がある画像形成樹脂層(K)と、

自己破壊性フィルム層(C1)と、

粘着剤層(D1)とをこの順に含み、

前記自己破壊性フィルム層(C1)が、前記染色剤の移行を防止する染料移行防止 樹脂層(E)と、自己破壊性層(F)とを少なくとも含み、

前記染料移行防止樹脂層(E)が、巻き取り方向および幅方向にそれぞれ10%以上延伸された2軸延伸フィルムであり、かつ150℃で30分加熱したときのフィルムの巻き取り方向の収縮率が、1.0%以下であるセキュリティステッカー原反(2)である。

[0136] 前記セキュティステッカー原反(2)は、前記染料移行防止樹脂層(E)が、巻き取り 方向および幅方向にそれぞれ10%以上延伸された2軸延伸フィルムであり、かつ15 0℃で30分加熱したときのフィルムの巻き取り方向の収縮率が、1.0%以下である以外はセキュリティステッカー原反(1)と同一である。前記セキュリティステッカー原反(2)は、各層を、従来公知の方法と、前述の材料を用いて製造し、積層して製造することができる。

- [0137] (実施の形態11)
 - 次に、本発明のセキュリティステッカー原反の別の一例を説明する。
- [0138] 図17は本発明のセキュリティステッカー原反の別の一例を示す断面図である。セキュリティステッカー原反(3)20は、表面樹脂層(A)1、画像形成樹脂層(K)8、染料移行防止樹脂層(E)5、粘着剤層(D2)または接着剤層(H)14、および離型材(M)18の順に、積層されて構成されている。
- [0139] 前記セキュリティステッカー原反は、前述のように、第3の製造方法用のセキュリティステッカー原反であり、

昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層(A)1と、 分子量1300以下の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含み、かつ前 記染色剤と親和性がある画像形成樹脂層(K)8と、

ガラス転移温度(Tg)が70℃以上かつSP値9.0以上のビニル系樹脂を含み、かつ前記染色剤の移行を防止する染料移行防止樹脂層(E)5と、

粘着剤層(D2)または接着剤層(H)と、

離型材(M)とをこの順に含むセキュリティステッカー原反(3)20である。

[0140] 前記セキュリティステッカー原反(3)20は、各層を、従来公知の方法と、前述の材料を用いて製造し、積層して製造することができる。例えば、支持フィルムであるポリエステルフィルム上に、表面樹脂層(A)1の材料を含む塗料溶液を塗布し、常温もしくは加熱により乾燥して前記表面樹脂層(A)1を形成する。前記表面樹脂層(A)1上に、前記画像形成樹脂層(K)8の材料を含む塗料溶液を塗布し、常温もしくは加熱により乾燥して前記画像形成樹脂層(K)8を形成する。前記画像形成樹脂層(K)8上に、染料移行防止樹脂層(E)5として、ガラス転移温度(Tg)が70℃以上、かつSP値9.0以上のビニル系樹脂を主成分とする樹脂溶液を塗布し、常温もしくは加熱により乾燥して前記染料移行防止樹脂層(E)5を形成し、粘着剤層(D2)または接着剤

層(H)14と、離型材(M)18を積層して、前記セキュリティステッカー原反(3)20を得ることができる。

[0141] (実施の形態12)

本発明の別のセキュリティステッカー原反は、前述のように、第4の製造方法用のセキュリティステッカー原反であり、

昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層(A)と、 分子量1300以下の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含み、かつ前 記染色剤と親和性がある画像形成樹脂層(K)と、

前記染料移行防止樹脂層(E)が、巻き取り方向および幅方向にそれぞれ10%以上延伸された2軸延伸フィルムであり、かつ150℃で30分加熱したときのフィルムの巻き取り方向の収縮率が、1.0%以下である染料移行防止樹脂層(E)と、

粘着剤層(D2)または接着剤層(H)と、

離型材(M)とをこの順に含むセキュリティステッカー原反(4)である。

[0142] 前記セキュティステッカー原反(4)は、前記染料移行防止樹脂層(E)が、巻き取り 方向および幅方向にそれぞれ10%以上延伸された2軸延伸フィルムであり、かつ15 0℃で30分加熱したときのフィルムの巻き取り方向の収縮率が、1.0%以下である以 外はセキュリティステッカー原反(3)と同一である。前記セキュリティステッカー原反(4)は、各層を、従来公知の方法と、前述の材料を用いて製造し、積層して製造するこ とができる。

[0143] 実施例

以下実施例を用いて更に具体的に説明する。以下の実施例において「部」は重量部を示す。また「%」は重量%を意味する。

実施例1

[0144] まず、アニール処理された2軸延伸ポリエステルフィルム(帝人デュポンフィルム社製、商品名HSLF8W、150℃で30分加熱した時のフィルムの巻き取り方向の収縮率が0.5%)(染料移行防止樹脂層(E))上に、画像形成樹脂層(K)を形成するための下記樹脂組成物を乾燥膜厚が約30μmになるように塗布し、約140℃で約10分間加熱乾燥を行い、画像形成樹脂層(K)を得た。得られた画像形成樹脂層(K)

に含有される分子量約1300以下の低分子量化合物は5%未満であった。

- [0145] なお、前記画像形成樹脂層(K)用の樹脂組成物の配合は、バーノックD6-439(大日本インキ化学工業社製アルキッド樹脂、固形分水酸基価140、不揮発分80%)が約100部、硬化剤としてバーノックDN-980(大日本インキ化学工業社製ポリイソシアネートプレポリマー、不揮発分75%)を約82部、チヌビン900(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤)が約1部、チヌビン292(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、ヒンダードアミン系光安定剤)が約1部である。
- [0146] つぎに、上記作製した画像形成樹脂層(K)上に、下記表面樹脂層(A)を形成するための樹脂組成物を、乾燥膜厚が約20μmになるように塗布し、約140℃で約10分間加熱乾燥を行い、表面樹脂層(A)を形成し、前記染料移行防止樹脂層(E)前記画像形成樹脂層(K)および前記表面樹脂層(A)の積層体(以下、印刷用積層体Aと称する)を得た。
- [0147] なお、前記樹脂組成物の配合は、フッ素系樹脂として重量平均分子量約45000なるヘキサフルオロプロピレン/エチルビニルエーテル/ベオバ9/アジピン酸モノビニル=50/15/20/15(重量比)共重合体の溶液(「ベオバ9」:ジャパン エポキシレジン社製商品名、分岐脂肪酸のビニルエステル、溶剤はトルエン/nーブタノール=70/30重量比の混合溶剤、不揮発分約50%)が約100部、エポキシ当量170なるソルビトールポリグリシジルエーテルが約7.4部、ジアザビシクロオクタンが約0.6部、DICTON WHITE A-5260(酸化チタン、固形分75%)12部、チヌビン900が約1部、チヌビン292が約1部である。
- [0148] 別途準備したアニール処理された2軸延伸ポリエステルフィルム(帝人デュポンフィルム社製、商品名HSF8WC-38、両面易接着処理、150℃で30分加熱した時のフィルムの巻き取り方向の収縮率が0.5%)(支持層(J))上に、付加型剥離用シリコーンをグラビアコーターを使用して、所定のパターンとして偽造防止ロゴマーク「OFFI CIAL USE」をシートの流れ方向と幅方向に等間隔で印刷した。この時使用した付加型剥離用シリコーンは、GE東芝シリコーン社製XSR7029A/XSR7029B/XSR7029C/n-ヘキサン=100/15/3/482の配合処方であり、該配合液を使用して前記ロゴマークを印刷後、140℃で60秒加熱乾燥を実施した。その後、25℃で

24時間養生後に、偽造防止ロゴマーク上に配合組成物 (ポリカーボネート系無黄変型ウレタン樹脂NY-331 (大日本インキ化学工業社製、不揮発分約25%、溶剤DM F、100%モジュラス約55kg/cm²) / クロマフレア顔料 (FlexProducts社製) = 10 0/0.4)を乾燥膜厚が 10μ mとなるようにコンマコーターを使用して自己破壊性層 (F)を作製し、支持層 (J)と自己破壊性層 (F)の積層体を得た。

- [0149] 前記作製した積層体の支持層(J)側に、アクリル系粘着剤ファインタックSPS-101 6(大日本インキ化学工業社製)約100部と架橋剤ファインタックTA-101-K(大日本インキ化学工業社製、粘着剤用硬化剤キレートタイプ)約2部、チヌビン900約2部の混合溶液を塗布し、約100℃で約5分間加熱乾燥を行い、厚さ約20μmの粘着剤層(D2)を形成し、自己破壊性層(F)、前記支持層(J)および粘着剤層(D2)の積層体を得た。次に、該粘着剤層(D2)面と、前記印刷用積層体Aの染料移行防止樹脂層(E)面とを貼り合せ、前記表面樹脂層(A)、前記画像形成樹脂層(K)、前記染料移行防止樹脂層(E)、粘着剤層(D2)、前記支持層(J)および自己破壊性層(F)をこの順に含む積層体を得た。
- [0150] つぎに、前記積層体の前記自己破壊性層(F)側に、アクリル系粘着剤ファインタックSPS-1016(大日本インキ化学工業社製)約100部と架橋剤ファインタックTA-101-K(大日本インキ化学工業社製、粘着剤用硬化剤キレートタイプ)約2部、チヌビン900約2部、紫外線吸収剤チヌビン900を0.2部の混合溶液を、乾燥膜厚が20μmになるよう塗布して粘着剤層(D1)を形成して、セキュリティステッカー原反(A)を得た。それを約100℃で約5分間加熱乾燥し、前記粘着剤層(D1)上に離型材(M)を貼り合せて、離型材付きセキュリティステッカー原反(A)を得た。
- [0151] つぎに、別途準備したインクジェット方式の一種であるピエゾ方式のプリンター(武藤工業社製RJ-6000)により、転写紙(Gradess S-coat Paper)にカラー車両、発行日、公章、郵便番号等の個別情報を入力したバーコード等の画像を印刷した。この時使用した昇華型インクジェット用インクは、昇華性染料を含有する紀和化学工業社製インクジェット用インク(シアン、マゼンタ、イエロー、ブラック、ライトシアン、ライトマゼンタの6色セット)である。前記離型材付きセキュリティステッカー原反(A)の表面樹脂層(A)に前記転写紙の印刷面を当て、ヒートバキュームアプリケーター(HUNT

EUROPE社製VacuSeal 4468)を使用して、真空度3. 99×103Pa(30mmHg)にて設定温度約170℃で約7分間加熱圧着処理を実施した。前記セキュリティステッカー原反(A)と前記転写紙を共に加熱することにより、前記転写紙に印刷されたカラー車両、発行日、公章、郵便番号等の個別情報を入力したバーコード等の画像を離型材付きセキュリティステッカー原反(A)の画像形成樹脂層(K)に拡散染色させて画像を転写させて、離型材付きセキュリティステッカーを得た。

- [0152] つぎに、前記離型材(M)を剥がして、前記セキュリティステッカーを車両のリヤーウィンドウに車内から貼り付けたところ、車外からはカラー車両、発行日、公章、郵便番号等の個別情報を入力したバーコード等が鮮明に視認できた。また車外からリヤーウィンドウのガラスを通してバーコードリーダーで情報を読み取ることができた。その後前記セキュリティステッカーを剥がしたところ、リヤーウィンドウのガラス面には前記自己破壊性層(F)の偽造防止ロゴマーク「OFFICIAL USE」の部分が除去された状態で残り、前記自己破壊性層(F)全面に「OFFICIAL USE」の文字が現れた。また剥ぎ取ったセキュリティステッカーにも前記自己破壊性層(F)が「OFFICIAL USE」の文字で残り、セキュリティステッカーを該リヤーウィンドウから剥ぎ取ったことが一目で確認できた。また剥ぎ取ったセキュリティステッカーに関しては情報の書き換えもできず、再使用することも不可能であった。また前記セキュリティステッカーをガラス板に貼り付け65℃の環境に500時間放置したが、前記した画像のエッジには滲みが発生せず、画像の鮮明性も消失していなかった。
- [0153] まず、支持フィルムであるポリエステルフィルム上に、表面樹脂層(A)を形成するための樹脂組成物を乾燥膜厚が約20μmになるように塗布し、約140℃で約10分間加熱乾燥を行い、表面樹脂層(A)を得た。

実施例 2

[0154] なお、前記表面樹脂層(A)用の樹脂組成物の配合は、フルオネートK-703(フッ素系樹脂、大日本インキ化学工業社製、重量平均分子量40000、固形分水酸基価72、不揮発分約60%)が約100部、バーノックDN-950(硬化剤)が約25部、チヌビン900(紫外線吸収剤)が約1部、DICTON WHITE A-5260(酸化チタン、固形分75%)15部、チヌビン292(酸化防止剤)が約1部である。

- [0155] つぎに前記で作製した表面樹脂層(A)上に、画像形成樹脂層(K)を形成するための樹脂組成物を乾燥膜厚が約20μmになるように塗布し、約140℃で約10分間加熱乾燥を行い、画像形成樹脂層(K)を作製した。得られた画像形成樹脂層(K)に含有される分子量約1300以下の低分子量化合物は3%未満であった。前記樹脂組成物は、ポリカーボネート系無黄変型ウレタン樹脂NY-331(大日本インキ化学工業社製、不揮発分約25%、溶剤DMF、100%モジュラス約55kg/cm²)である。
- [0156] つぎに、前記した参考例2で合成されたアクリル系共重合体(a-2)が約100部、硬化剤としてバーノックDN-950を約50部、配合した樹脂組成物を、前記画像形成樹脂層(K)上に乾燥膜厚が約15μmになるように塗布し、約140℃で約10分間乾燥を行い、染料移行防止樹脂層(E)を作製した。
- [0157] つぎに、前記染料移行防止樹脂層(E)上に、アクリル系樹脂としてアクリディック49 -394-IM(大日本インキ化学工業社製、不揮発分約50%)約100部、バーノックD N-950を約15部、配合した樹脂組成物を、乾燥膜厚が約20μmになるように塗布し、約140℃で約10分間乾燥を行い、可撓性樹脂層(G)を作製して、支持フィルム、表面樹脂層(A)、画像形成樹脂層(K)、染料移行防樹脂層(E)および可撓性樹脂層(G)の積層体(以下、印刷用積層体Bと称する)を得た。
- [0158] 前記印刷用積層体Bの可撓性樹脂層(G)上に、実施例1と同様にして偽造防止ロゴマーク「OFFICIAL USE」をシートの流れ方向と幅方向に等間隔で印刷した。その後、25℃で24時間養生後に、上記偽造防止ロゴマーク印刷面上に配合組成物(ポリカーボネート系無黄変型ウレタン樹脂NY-331(大日本インキ化学工業社製、不揮発分約25%、溶剤DMF、100%モジュラス約55kg/cm²)/クロマフレア顔料(FlexProducts社製)=100/0.4)を乾燥膜厚が10μmとなるようにコンマコーターを使用して自己破壊性層(F)を作製した。
- [0159] 前記で作製した自己破壊性層(F)側にアクリル系粘着剤ファインタックSPS-10 16(大日本インキ化学工業社製)約100部と架橋剤ファインタックTA-101-K(大日本インキ化学工業社製、粘着剤用硬化剤キレートタイプ)約2部、チヌビン900約2部の混合溶液を塗布し、約100℃で約5分間加熱乾燥を行い、厚さ約20μmの粘着剤層(D1)を形成した。

- [0160] つぎに、2軸延伸ポリエステル離型フィルム(片面にシリコンコートし、別の片面に帯電防止加工をして、かつアニール加工を施した。厚さ50μm。帝人デュポンフィルム社製、商品名A-31、150℃で30分加熱した時のフィルムの巻き取り方向の収縮率が0.4%)(離型材(M))を貼り合わせ、その後支持フィルムを剥離して、表面樹脂層(A)、画像形成樹脂層(K)、染料移行防樹脂層(E)および可撓性樹脂層(G)、自己破壊性層(F)、粘着剤層(D1)、離型材(M)の順に積層された、セキュリティステッカー原反(B)を完成した。
- [0161] つぎに前記セキュリティステッカー原反(B)の表面樹脂層(A)上に、水性フッ素樹脂として大日本インキ化学工業社製フルオネートFEM-600(固形分45%)を使用して乾燥膜厚が約15μmになるように塗布し、約110℃で約5分の加熱乾燥を実施した。続いて前記乾燥膜上に乾燥膜厚が約30μmになるように高松油脂社製MZ-100(非晶質二酸化珪素、ポリウレタンおよびビニル系樹脂の混合物、固形分15%、固形分中の多孔質顔料含有率:約56%)(インクジェット受理剤)を塗布し、約110℃で約5分の加熱乾燥を実施して、剥離性インク受容層(L)を形成した。前記剥離性インク受容層(L)に、実施例1と同様にして画像を印刷した。その後熱風乾燥機(ヤマト科学社製Fine Oven DF6L)を約170℃に設定し、約7分間加熱処理を実施して昇華性染料を拡散浸透させて、前記セキュリティステッカー原反(B)の画像形成樹脂層(K)にカラー車両、発行日、公章、所有者の郵便番号等の個別情報を入力したバーコード等の画像を拡散浸透させて画像を転写させた。つぎに前記剥離性インク受容層(L)をフィルム状態で剥離して、離型材(M)付きセキュリティステッカーを得た。
- [0162] 前記離型材(M)を剥がして前記セキュリティステッカーを車両のリヤーウィンドウに車内から貼り付けたところ、車外からはカラー車両、発行日、公章、郵便番号等の個別情報を入力したバーコード等が鮮明に視認できた。また車外からリヤーウィンドウのガラスを通してバーコードリーダーで情報を読み取ることができた。その後前記セキュリティステッカーを剥がしたところ、リヤーウィンドウのガラス面には前記自己破壊性層(F)の偽造防止ロゴマーク「OFFICIAL USE」の部分が除去された状態で残り、前記自己破壊性層(F)全面に「OFFICIAL USE」の文字が現れた。また剥ぎ取ったセキュリティステッカーにも前記自己破壊性層(F)が「OFFICIAL USE」の

WO 2005/048216 43 PCT/JP2004/016853

文字で残り、セキュリティステッカーを該リヤーウィンドウから剥ぎ取ったことが一目で確認できた。また剥ぎ取ったセキュリティステッカーに関しては情報の書き換えもできず、再使用することも不可能であった。また前記セキュリティステッカーをガラス板に貼り付け65℃の環境に500時間放置したが、前記した画像のエッジには滲みが発生せず、画像の鮮明性も消失していなかった。

実施例3

- [0163] 実施例1と同様にして印刷用積層体Aを作製した。
- [0164] 前記印刷用積層体(A)の染料移行防止樹脂層(E)上に、離型材(M)を剥がしたS B GALAXY/TS-ST50PR-P(商品名)(クルツジャパン社製)(支持層(J)としてのポリエステルフィルム、自己破壊性層(F)としての透明ホログラム及び粘着剤層(D 2)を順次積層した自己破壊性フィルム)の粘着剤層(D2)面を貼りつけた。
- [0165] つぎに、別途用意した、2軸延伸ポリエステル離型フィルム(片面にシリコンコートし、別の片面に帯電防止加工をして、かつアニール加工を施した)(厚さ50μm)(帝人デュポンフィルム社製、商品名A-31、150℃で30分加熱した時のフィルムの巻き取り方向の収縮率が0.4%)(離型材(M))のシリコンコート面上に、アクリル系粘着剤ファインタックSPS-1016(大日本インキ化学工業社製)約100部と架橋剤ファインタックTA-101-K(大日本インキ化学工業社製、粘着剤用硬化剤キレートタイプ)約2部、チヌビン900約2部の混合溶液を塗布し、約100℃で約5分間加熱乾燥を行い、厚さ約20μmの粘着剤層(D1)を形成した。つぎに、前記自己破壊性フィルムのポリエステルフィルム側に、前記離型材(M)の粘着剤層(D1)を貼り合わせて、セキュリティステッカー原反(C)を完成した。
- [0166] つぎに、実施例1と同様にして、前記セキュリティステッカー原反(C)の画像形成樹脂層(K)に、カラー車両、発行日、公章、郵便番号等の個別情報を入力したバーコード等の画像を転写させて、離型材(M)付きセキュリティステッカーを得た。前記離型材(M)を剥がして、前記セキュリティステッカーを車両のリヤーウィンドウに車内から貼り付けたところ、車外からはカラー車両、発行日、公章、郵便番号等の個別情報を入力したバーコード等が鮮明に視認できた。また車外からリヤーウィンドウのガラスを通してバーコードリーダーで情報を読み取ることができた。その後前記セキュリティ

ステッカーを剥がしたところ、リヤーウィンドウのガラス面には前記自己破壊性層(F)のホログラムが部分的に残り、また剥ぎ取ったセキュリティステッカーにも前記自己破壊性層(F)のホログラムが部分的に残り、セキュリティステッカーを該リヤーウィンドウから剥ぎ取ったことが一目で確認できた。また剥ぎ取ったセキュリティステッカーに関しては情報の書き換えもできず、再使用することも不可能であった。また前記セキュリティステッカーをガラス板に貼り付け65℃の環境に500時間放置したが、前記した画像のエッジには滲みが発生せず、画像の鮮明性も消失していなかった。

[0167] (比較例1)

実施例1の画像形成樹脂層(K)の樹脂組成物の配合液を、バーノックD6-439(大日本インキ化学工業社製アルキッド樹脂、固形分水酸基価140、不揮発分80%)が約100部、硬化剤としてバーノックDN-980(大日本インキ化学工業社製ポリイソシアネートプレポリマー、不揮発分75%)を約82部、チヌビン900が約1部、チヌビン292が約1部、高分子可塑剤であるポリエステル系可塑剤D620(株式会社ジェイ・プラス製、分子量約800)40部からなる配合液に変更する以外は、実施例1と同様にしてセキュリティステッカーを得た。得られた画像形成樹脂層(K)に含有される分子量約1300以下の低分子量化合物は約22%であった。

[0168] 得られたセキュリティステッカーを、車両のリヤーウィンドウに車内から貼り付けたところ、リヤーウィンドウのガラスを通してバーコードリーダーで情報を読み取ることができなかった。この原因はバーコードのバーのエッジに昇華性の染料が滲み、その結果、バーの鮮明性が損なわれて、バーコードリーダーでの読み取りが不可能になったと考えられる。また、当該セキュリティステッカーをガラス板に貼り付けて、65℃の環境に200時間放置したところ、前記した画像のエッジが滲んで、画像の鮮明性が消失していた。

[0169] (比較例2)

実施例2の染料移行防止樹脂層(E)の作成工程を省略する以外は、構造、寸法及び製造方法は実施例2の場合と同様にしてセキュリティステッカーを得た。

[0170] 得られたセキュリティステッカーを、車両のリヤーウィンドウに車内から貼り付けたところ、リヤーウィンドウのガラスを通してバーコードリーダーで情報を読み取ることができ

たが、当該セキュリティステッカーをガラス板に貼り付けて、65℃の環境に200時間 放置したところ、前記した画像のエッジが滲んで、画像の鮮明性が消失していた。ま たバーコードのバーのエッジに昇華性の染料が滲み、その結果、バーの鮮明性が損 なわれて、バーコードリーダーで情報を読み取ることができなかった。

産業上の利用可能性

[0171] 本発明のセキュリティステッカーは、車両等の窓ガラス内側に貼付されて、車両等の情報を表示する機能を有し、車両のナンバープレートの偽造を防止する用途にも 適用できる。

請求の範囲

[1] 昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層(A)と、 前記染色剤と親和性があり、前記染色剤により、層の厚み方向に画像を形成された 印刷層(B)と、

自己破壊性フィルム層(C1)と、

粘着剤層(D1)とをこの順に備えるセキュリティステッカーであって、

前記自己破壊性フィルム層(C1)が、前記染色剤の移行を防止する染料移行防止樹脂層(E)と、自己破壊性層(F)とを少なくとも含み、

前記印刷層(B)が、分子量1300以下の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含み、

前記染料移行防止樹脂層(E)が、

ガラス転移温度(Tg)が70℃以上、かつSP値9. 0以上のビニル系樹脂を主成分と する樹脂層であること、または

巻き取り方向および幅方向にそれぞれ10%以上延伸された2軸延伸フィルムであり、かつ150℃で30分加熱したときのフィルムの巻き取り方向の収縮率が、1.0%以下であることを特徴とするセキュリティステッカー。

[2] 前記染料移行防止樹脂層(E)が、ガラス転移温度(Tg)が70℃以上、かつSP値9 . 0以上のビニル系樹脂を主成分とする樹脂層であり、

前記染料移行防止樹脂層(E)と前記粘着剤層(D1)との間に、前記染料移行防止 樹脂層(E)よりも伸び率が大なる可撓性樹脂層(G)を含む請求項1に記載のセキュリ ティステッカー。

[3] 昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層(A)と、 前記染色剤と親和性があり、前記染色剤により、層の厚み方向に画像を形成された 印刷層(B)と、

前記染色剤の移行を防止する染料移行防止樹脂層(E)と、

粘着剤層(D2)または接着剤層(H)と、

自己破壊性フィルム層(C2)と、

粘着剤層(D1)とをこの順に備えるセキュリティステッカーであって、

前記自己破壊性フィルム層(C2)が、支持層(J)と、自己破壊性層(F)とを少なくとも含み、

前記支持層(J)が、前記自己破壊性層(F)の片面に配置され、

前記印刷層(B)が、分子量1300以下の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含み、

前記染料移行防止樹脂層(E)が、

ガラス転移温度(Tg)が70℃以上、かつSP値9. 0以上のビニル系樹脂を主成分と する樹脂層であること、または

巻き取り方向および幅方向にそれぞれ10%以上延伸された2軸延伸フィルムであり、かつ150℃で30分加熱したときのフィルムの巻き取り方向の収縮率が、1.0%以下であることを特徴とするセキュリティステッカー。

- [4] 前記自己破壊性層(F)が、脆弱なフィルムもしくは担持フィルムに規則的もしくは不 規則的な剥離処理を施したフィルム、ホログラムまたは回折格子を含むフィルムであ る請求項1または3に記載のセキュリティステッカー。
- [5] 前記表面樹脂層(A)が、白色樹脂層である請求項1または3に記載のセキュリティステッカー。
- [6] 前記印刷層(B)に形成される画像が、車両の車両番号を含む車両情報を含む請求項1または3に記載のセキュリティステッカー。
- [7] 前記車両情報が、所有者名義を含む個別情報を含む請求項6に記載のセキュリティステッカー。
- [8] 前記染料移行防止樹脂層(E)が、ガラス転移温度(Tg)が70℃以上、かつSP値9 . 0以上のビニル系樹脂を主成分とする樹脂層である請求項1に記載のセキュリティ ステッカーの製造方法であって、

昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層(A)と、 分子量1300以下の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含み、かつ前 記染色剤と親和性がある画像形成樹脂層(K)と、

自己破壊性フィルム層(C1)と、

粘着剤層(D1)とをこの順に含み、

前記自己破壊性フィルム層(C1)が、前記染色剤の移行を防止する染料移行防止 樹脂層(E)と、自己破壊性層(F)とを少なくとも含み、

前記染料移行防止樹脂層(E)が、ガラス転移温度(Tg)が70℃以上、かつSP値9 . 0以上のビニル系樹脂を主成分とする樹脂層であるセキュリティステッカー原反(1) に、

加熱処理することにより前記染色剤を前記表面樹脂層(A)側から昇華させて前記表面樹脂層(A)を透過させ、前記染色剤を前記画像形成樹脂層(K)に導入し、前記画像形成樹脂層(K)に、その厚み方向に画像を形成して印刷層(B)を得る染色工程を含むことを特徴とするセキュリティステッカーの製造方法。

[9] 前記染色工程が、転写紙に前記染色剤を含有したインクを用いて印刷して前記転写紙上に画像を形成し、次いで前記転写紙の画像が形成された面を前記セキュリティステッカー原反(1)の前記表面樹脂層(A)と接触させ、その後加熱処理することにより印刷層(B)を得る工程であり、

加熱処理した後に前記転写紙を除去する工程を更に含む請求項8に記載のセキュリティステッカーの製造方法。

[10] 印刷表示が可能で、前記表面樹脂層(A)と接していない面側は、前記染色剤を含有したインクの吸収性があり、かつ加熱処理により前記染色剤を昇華させて前記表面樹脂層(A)を透過させ、前記画像形成樹脂層(K)に画像を形成させることが可能であり、加熱処理後、前記表面樹脂層(A)からフィルム状態で剥離することが可能である少なくとも一層の剥離性インク受容層(L)を、前記セキュリティステッカー原反(1)の前記表面樹脂層(A)上に予め形成する工程を更に含み、

前記染色工程が、前記インク受容層(L)に、前記染色剤を含有したインクを用いて 印刷し、その後加熱処理することにより印刷層(B)を得る工程であり、

加熱処理した後に前記インク受容層(L)を剥離する工程を更に含む請求項8に記載のセキュリティステッカーの製造方法。

[11] 前記染料移行防止樹脂層(E)が、巻き取り方向および幅方向にそれぞれ10%以上延伸された2軸延伸フィルムであり、かつ150℃で30分加熱したときのフィルムの巻き取り方向の収縮率が、1.0%以下である請求項1に記載のセキュリティステッカ

ーの製造方法であって、

昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層(A)と、 分子量1300以下の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含み、かつ前 記染色剤と親和性がある画像形成樹脂層(K)と、

自己破壊性フィルム層(C1)と、

粘着剤層(D1)とをこの順に含み、

前記自己破壊性フィルム層(C1)が、前記染色剤の移行を防止する染料移行防止 樹脂層(E)と、自己破壊性層(F)とを少なくとも含み、

前記染料移行防止樹脂層(E)が、巻き取り方向および幅方向にそれぞれ10%以上延伸された2軸延伸フィルムであり、かつ150℃で30分加熱したときのフィルムの巻き取り方向の収縮率が、1.0%以下であるセキュリティステッカー原反(2)に、

加熱処理することにより前記染色剤を前記表面樹脂層(A)側から昇華させて前記表面樹脂層(A)を透過させ、前記染色剤を前記画像形成樹脂層(K)に導入し、前記画像形成樹脂層(K)に、その厚み方向に画像を形成して印刷層(B)を得る染色工程を含むことを特徴とするセキュリティステッカーの製造方法。

[12] 前記染色工程が、転写紙に前記染色剤を含有したインクを用いて印刷して前記転写紙上に画像を形成し、次いで前記転写紙の画像が形成された面を前記セキュリティステッカー原反(2)の前記表面樹脂層(A)と接触させ、その後加熱処理することにより印刷層(B)を得る工程であり、

加熱処理した後に前記転写紙を除去する工程を更に含む請求項11に記載のセキュリティステッカーの製造方法。

[13] 印刷表示が可能で、前記表面樹脂層(A)と接していない面側は、前記染色剤を含有したインクの吸収性があり、かつ加熱処理により前記染色剤を昇華させて前記表面樹脂層(A)を透過させ、前記画像形成樹脂層(K)に画像を形成させることが可能であり、加熱処理後、前記表面樹脂層(A)からフィルム状態で剥離することが可能である少なくとも一層の剥離性インク受容層(L)を、前記セキュリティステッカー原反(2)の前記表面樹脂層(A)上に予め形成する工程を更に含み、

前記染色工程が、前記インク受容層(L)に、前記染色剤を含有したインクを用いて

印刷し、その後加熱処理することにより印刷層(B)を得る工程であり、

加熱処理した後に前記インク受容層(L)を剥離する工程を更に含む請求項11に 記載のセキュリティステッカーの製造方法。

加熱処理後、

〔14〕 前記染料移行防止樹脂層(E)が、ガラス転移温度(Tg)が70℃以上、かつSP値9. 0以上のアクリル系樹脂を主成分とする樹脂層である請求項3に記載のセキュリティステッカーの製造方法であって、

昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層(A)と、 分子量1300以下の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含み、かつ前 記染色剤と親和性がある画像形成樹脂層(K)と、

ガラス転移温度(Tg)が70℃以上、かつSP値9.0以上のビニル系樹脂を含み、かつ前記染色剤の移行を防止する染料移行防止樹脂層(E)と、

粘着剤層(D2)または接着剤層(H)と、

離型材(M)とをこの順に含むセキュリティステッカー原反(3)に、

加熱処理することにより前記染色剤を前記表面樹脂層(A)側から昇華させて前記表面樹脂層(A)を透過させ、前記染色剤を前記画像形成樹脂層(K)に導入し、前記画像形成樹脂層(K)に、その厚み方向に画像を形成して印刷層(B)を得る染色工程、その後前記離型材(M)を剥離する工程、および

自己破壊性フィルム層(C2)および粘着剤層(D1)をこの順に備えた積層体であって、前記自己破壊性フィルム層(C2)が、支持層(J)と、自己破壊性層(F)とを少なくとも含む前記積層体の前記自己破壊性フィルム層(C2)を、前記粘着剤層(D2)または接着剤層(H)に積層する工程を含むことを特徴とするセキュリティステッカーの製造方法。

[15] 前記染色工程が、転写紙に前記染色剤を含有したインクを用いて印刷して前記転写紙上に画像を形成し、次いで前記転写紙の画像が形成された面を前記セキュリティステッカー原反(3)の前記表面樹脂層(A)と接触させ、その後加熱処理することにより印刷層(B)を得る工程であり、

加熱処理した後に前記転写紙を除去する工程を更に含む請求項14に記載のセキ

ュリティステッカーの製造方法。

[16] 印刷表示が可能で、前記表面樹脂層(A)と接していない面側は、前記染色剤を含有したインクの吸収性があり、かつ加熱処理により前記染色剤を昇華させて前記表面樹脂層(A)を透過させ、前記画像形成樹脂層(K)に画像を形成させることが可能であり、加熱処理後、前記表面樹脂層(A)からフィルム状態で剥離することが可能である少なくとも一層の剥離性インク受容層(L)を、前記セキュリティステッカー原反(3)の前記表面樹脂層(A)上に予め形成する工程を更に含み、

前記染色工程が、前記インク受容層(L)に、前記染色剤を含有したインクを用いて 印刷し、その後加熱処理することにより印刷層(B)を得る工程であり、

加熱処理した後に前記インク受容層(L)を剥離する工程を更に含む請求項14に 記載のセキュリティステッカーの製造方法。

[17] 前記染料移行防止樹脂層(E)が、巻き取り方向および幅方向にそれぞれ10%以上延伸された2軸延伸フィルムであり、かつ150℃で30分加熱したときのフィルムの巻き取り方向の収縮率が、1.0%以下である請求項3に記載のセキュリティステッカーの製造方法であって、

昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層(A)と、 分子量1300以下の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含み、かつ前 記染色剤と親和性がある画像形成樹脂層(K)と、

前記染料移行防止樹脂層(E)が、巻き取り方向および幅方向にそれぞれ10%以上延伸された2軸延伸フィルムであり、かつ150℃で30分加熱したときのフィルムの巻き取り方向の収縮率が、1.0%以下である染料移行防止樹脂層(E)と、

粘着剤層(D2)または接着剤層(H)と、

離型材(M)とをこの順に含むセキュリティステッカー原反(4)に、

加熱処理することにより前記染色剤を前記表面樹脂層(A)側から昇華させて前記表面樹脂層(A)を透過させ、前記染色剤を前記画像形成樹脂層(K)に導入し、前記画像形成樹脂層(K)に、その厚み方向に画像を形成して印刷層(B)を得る染色工程、その後前記離型材(M)を剥離する工程、および

自己破壊性フィルム層(C2)、粘着剤層(D1)をこの順に備えた積層体であって、

前記自己破壊性フィルム層(C2)が、支持層(J)と、自己破壊性層(F)とを少なくとも 含む前記積層体の前記自己破壊性フィルム層(C2)を前記粘着剤層(D2)または接 着剤層(H)に積層する工程を含むことを特徴とするセキュリティステッカーの製造方 法。

[18] 前記染色工程が、転写紙に前記染色剤を含有したインクを用いて印刷して前記転写紙上に画像を形成し、次いで前記転写紙の画像が形成された面を前記セキュリティステッカー原反(4)の前記表面樹脂層(A)と接触させ、その後加熱処理することにより印刷層(B)を得る工程であり、

加熱処理した後に前記転写紙を除去する工程を更に含む請求項17に記載のセキュリティステッカーの製造方法。

[19] 印刷表示が可能で、前記表面樹脂層(A)と接していない面側は、前記染色剤を含有したインクの吸収性があり、かつ加熱処理により前記染色剤を昇華させて前記表面樹脂層(A)を透過させ、前記画像形成樹脂層(K)に画像を形成させることが可能であり、加熱処理後、前記表面樹脂層(A)からフィルム状態で剥離することが可能である少なくとも一層の剥離性インク受容層(L)を、前記セキュリティステッカー原反(4)の前記表面樹脂層(A)上に予め形成する工程を更に含み、

前記染色工程が、前記インク受容層(L)に、前記染色剤を含有したインクを用いて 印刷し、その後加熱処理することにより印刷層(B)を得る工程であり、

加熱処理した後に前記インク受容層(L)を剥離する工程を更に含む請求項17に記載のセキュリティステッカーの製造方法。

[20] 請求項8に記載のセキュリティステッカーの製造方法用のセキュリティステッカー原 反(1)であって、

昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層(A)と、 分子量1300以下の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含み、かつ前 記染色剤と親和性がある画像形成樹脂層(K)と、

自己破壊性フィルム層(C1)と、

粘着剤層(D1)とをこの順に含み、

前記自己破壊性フィルム層(C1)が、前記染色剤の移行を防止する染料移行防止

樹脂層(E)と、自己破壊性層(F)とを少なくとも含み、

前記染料移行防止樹脂層(E)が、ガラス転移温度(Tg)が70℃以上、かつSP値9 . 0以上のビニル系樹脂を主成分とする樹脂層であるセキュリティステッカー原反(1)

[21] 請求項11に記載のセキュリティステッカーの製造方法用のセキュリティステッカー原 反(2)であって、

昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層(A)と、 分子量1300以下の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含み、かつ前 記染色剤と親和性がある画像形成樹脂層(K)と、

自己破壊性フィルム層(C1)と、

粘着剤層(D1)とをこの順に含み、

前記自己破壊性フィルム層(C1)が、前記染色剤の移行を防止する染料移行防止 樹脂層(E)と、自己破壊性層(F)とを少なくとも含み、

前記染料移行防止樹脂層(E)が、巻き取り方向および幅方向にそれぞれ10%以上延伸された2軸延伸フィルムであり、かつ150℃で30分加熱したときのフィルムの巻き取り方向の収縮率が、1.0%以下であるセキュリティステッカー原反(2)。

[22] 請求項14に記載のセキュリティステッカーの製造方法用のセキュリティステッカー原 反(3)であって、

昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層(A)と、 分子量1300以下の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含み、かつ前 記染色剤と親和性がある画像形成樹脂層(K)と、

ガラス転移温度(Tg)が70℃以上かつSP値9. 0以上のビニル系樹脂を含み、かつ前記染色剤の移行を防止する染料移行防止樹脂層(E)と、

粘着剤層(D2)または接着剤層(H)と、

離型材(M)とをこの順に含むセキュリティステッカー原反(3)。

[23] 請求項17に記載のセキュリティステッカーの製造方法用のセキュリティステッカー原 反(4)であって、

昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層(A)と、

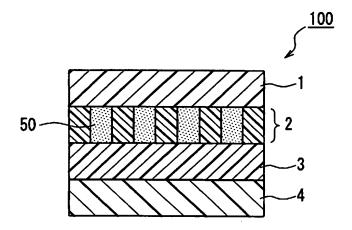
分子量1300以下の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含み、かつ前 記染色剤と親和性がある画像形成樹脂層(K)と、

前記染料移行防止樹脂層(E)が、巻き取り方向および幅方向にそれぞれ10%以上延伸された2軸延伸フィルムであり、かつ150℃で30分加熱したときのフィルムの巻き取り方向の収縮率が、1.0%以下である染料移行防止樹脂層(E)と、

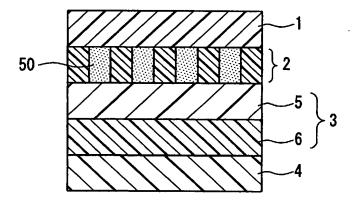
粘着剤層(D2)または接着剤層(H)と、

離型材(M)とをこの順に含むセキュリティステッカー原反(4)。

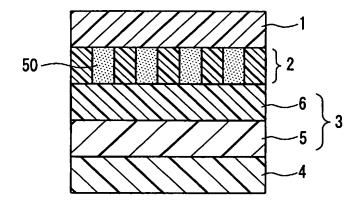
[図1]



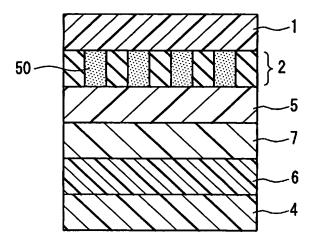
[図2]



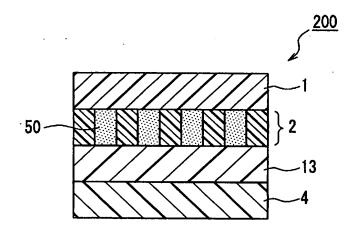
[図3]



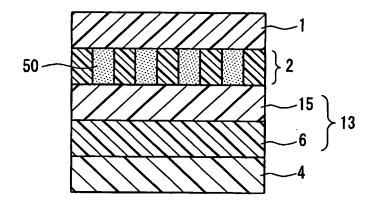
[図4]



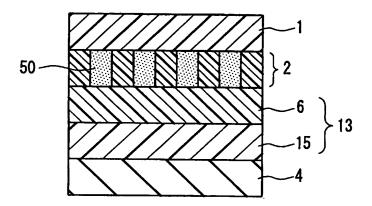
[図5]



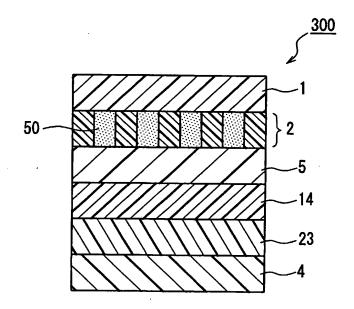
[図6]



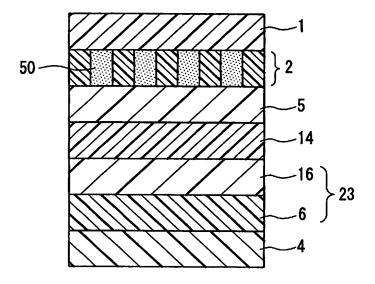
[図7]



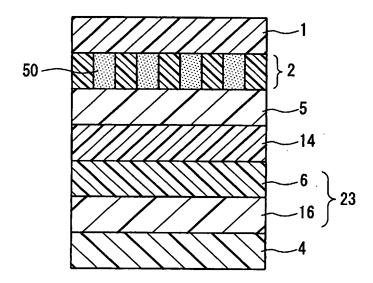




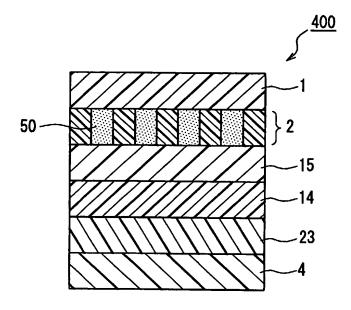
[図9]



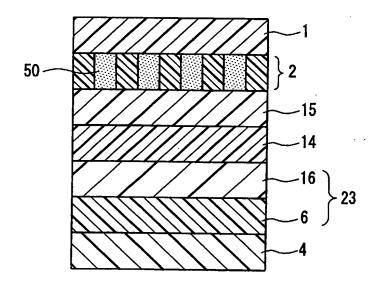
[図10]



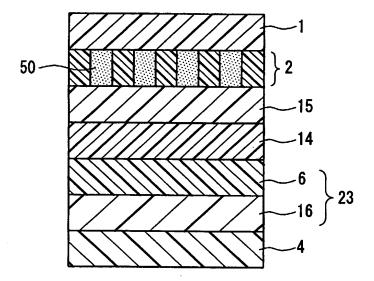
[図11]



[図12]



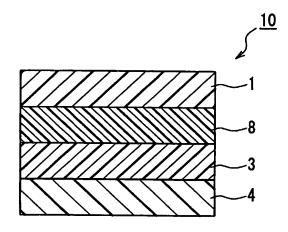
[図13]



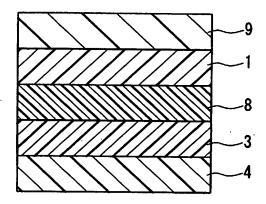
[図14]



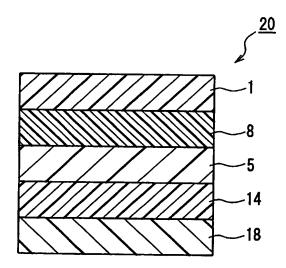
[図15]



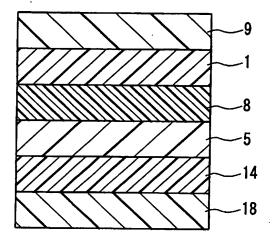
[図16]



[図17]



[図18]



INTERNATIONAL SEAR CH REPORT

International application No.

A CLASSIFIC	IAMION AS THE	PCT/JP:	2004/016853			
Int.C1	ATION OF SUBJECT MATTER G09F3/03, B32B7/02, B42D15/1	0				
	ernational Patent Classification (IPC) or to both nations	al classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED						
Inc.Ci	entation searched (classification system followed by c G09F3/03, B32B7/02, B42D15/1	0				
,	earched other than minimum documentation to the exte Shinan Koho 1922–1996 Ji tsuyo Shinan Koho 1971–2005 To	ent that such documents are included in thitsuyo Shinan Toroku Koho oroku Jitsuyo Shinan Koho	e fields searched 1996–2005 1994–2005			
Electronic data b	ase consulted during the international search (name of	data base and, where practicable, search t				
C. DOCUMEN	TS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category*	Citation of document, with indication, where ap		Relevant to claim No.			
P,A	JP 2004-42614 A (Kiwa Kagaku Kaisha), 12 February, 2004 (12.02.04), Full text; Figs. 1 to 7 & WO 2003/097369 A1		1-23			
A	JP 2003-231346 A (Kiwa Kagak Kabushiki Kaisha, Nisshin Ste 19 August, 2003 (19.08.03), Full text (Family: none)	u Kogyo eel Co., Ltd.),	1-23			
A	JP 3461346 B2 (Kiwa Kagaku K Kaisha), 15 August, 2003 (15.08.03), Full text & WO 2003/011587 A1 & US	ogyo Kabushiki 2003/0165668 Al	1-23			
× Further doc	numents are listed in the continuation of Box C.					
		See patent family annex.				
Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"Y" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art				
Date of the natural	complete California		1			
Date of the actual completion of the international search 08 February, 2005 (08.02.05)		Date of mailing of the international search report 01 March, 2005 (01.03.05)				
Name and mailing Japanes	gaddress of the ISA/ e Patent Office	Authorized officer				
Facsimile No. Form PCT/ISA/210	(second sheet) (January 2004)	Telephone No.				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/016853

(Continuation) DOCUMENTS CONTINUES TO DE LE		2004/016853
). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relev		Relevant to claim No
A	JP 2000-192376 A (Toppan Printing Co., L 11 July, 2000 (11.07.00), Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)	td.),	1-23
A	JP 2001-334800 A (Ken'ichi FURUKAWA), 04 December, 2001 (04.12.01), Full text; Fig. 1 & WO 2001/070518 A1 & US 2002/015595 & EP 1275524 A1	2 A1	1-23
A	JP 9-277731 A (Ken'ichi FURUKAWA), 28 October, 1997 (28.10.97), Full text & US 1998/5789341 A1		1-23

A. 発明の風する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int. Cl. 7 G09F3/03、B32B7/02、B42D15/10				
B. 調査を行 調査を行った。 Int. Cl	Tった分野 最小限資料(国際特許分類(IPC)) . 7 G09F3/03、B32B7/02、	B 4 2 D 1 5 / 1 0		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年				
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)				
C 阻油+2	らと認められる文献			
引用文献の カテゴリー*		より この間中上ではてのサー	関連する	
PA	JP 2004-42614 A (紀 4.02.12,全文、第1-7図 369 A1	印化学工業株式会社) 200	請求の範囲の番号 1 - 2 3	
A	JP 2003-231346 A (新興株式会社) 2003.08.19	記和化学工業株式会社、日新製 , 全文(ファミリーなし)	1-23	
A	JP 3461346 B2.(紀和化学 08. 15,全文 & WO 200 US 2003/0165668	03/011587 A1 &	1-23	
区欄の続き	さにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別	紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表されのではなく、第の理解のために引用するもの「X」特に関連のある文献であって、当の新規性又は進歩性がないと考え「Y」特に関連のある文献であって、当上の文献との、当業者にとって追よって進歩性がないと考えられる「&」同一パテントファミリー文献	き明の原理又は理論 ・ 該文献のみで発明 こられるもの ・ 該文献と他の1以 ・ 明である組合せに	
国際調査を完了	了した日 08.02.2005	国際調査報告の発送日 01.3.	2005	
日本国	D名称及びあて先 国特許庁(ISA/JP) 耶便番号100-8915 耶千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 赤木 啓二 電話番号 03-3581-1101	2T 3156 内線 3264	

	. 四次四级研究 PC1/ JP2004/016853		
C(続き).	関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	JP 2000-192376 A (凸版印刷株式会社) 200 0.07.11,全文、第1-3図 (ファミリーなし)	1-23	
Α	JP 2001-334800 A (古川 憲一) 2001. 1 2. 04,全文、第1図 & WO 2001/070518 A 1 & US 2002/0155952 A1 & EP 12 75524 A1	1-23	
A .	JP 9-277731 A (古川 憲一) 1997. 10. 2 8,全文 & US 1998/5789341 A1	1-23	
·			
·			
·	·		
	·		